

SÉRIE A N° 2250

N° D'ORDRE :

1385

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René FREYMANN

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE PROCHE INFRAROUGE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 Février 1933 devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON..... *Président.*

G. URBAIN..... } *Examineurs*
E. DARMOIS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1933

SÉRIE A N° 2250

N° D'ORDRE :

1385

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René FREYMANN

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE PROCHE INFRAROUGE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Février 1933 devant la Commission d'examen**

MM. A. COTTON..... *Président.*

G. URBAIN..... } *Examineurs.*
E. DARMOIS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. { H. LE CHATELIER. EMILE PICARD.
H. LEBESGUE. RÉMY PERRIER
A. FERNBACH. LÉON BRILLOUIN.
A. LEDUC. A. DEREIMS.

Professeurs { E. GOURSAT..... Analyse supérieure et algèbre supér.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT... Minéralogie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécanique céleste.
M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés)
EMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.
H. ABRAHAM..... Physique.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
GABRIEL BERTRAND Chimie biologique.
JEAN PERRIN..... Chimie physique.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN..... Chimie générale.
L. MARCHIS..... Aviation.
E. VESSIOT..... Théorie des fonct. et théorie des transf.
A. COTTON..... Physique générale.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY... Physique.
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
CHARLES PEREZ... Zoologie.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGEARD... Botanique.
LÉON BERTRAND... Géolog. structurale et géolog. appliquée.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
G. JULIA..... Calcul différentiel et calcul intégral.
PAUL MONTEL..... Mécanique rationnelle.
V. AUGER..... Chimie appliquée.
P. WINTREBERT... Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ..... Biologie maritime.
EUGÈNE BLOCH... Physique théorique et phys. céleste.
N..... Etude des combustibles.
L. LUTAUD..... Géogr. physique et géol. dynamique.
HENRI VILLAT... Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
E. ESCLANGON... Astronomie.
H. BENARD..... Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN..... Minéralogie.
L. BLARINGHEM... Botanique.
A. GUILLIERMOND. Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY..... Mathématiques générales.
A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).
H. BEGHIN..... Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE..... Théories physiques.



E. PÉCHARD..... Chimie (Ens. P. C. N.).
A. GUILLET..... Physique.
M. GUICHARD... Chimie minérale.
A. MICHEL-LEVY Pétrographie.
H. MOUTON..... Chimie physique.
L. DUNOYER... Optique appliquée.
M. JAVILLIER... Chimie biologique.
ROBERT-LEVY... Zoologie.
A. DEBIERNE... Radioactivité.
E. DARMOIS... Physique.
G. BRUHAT..... Physique.
F. PICARD..... Zool. (Ev. êtres org.)
L. JOLEAUD... Paléontologie.
M. FRECHET... Calcul des probab.
et phys. math.
M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organ.

FOCH..... Méc. exp. des fluides.
PAUTHENIER... Physique (P. C. N.).
VILLEY..... Méc. phys. et expér.
LABROUSTE... Physique du Globe.
FREUNDLER... Chimie (P. C. N.).
PRENANT..... Zoologie.
P. JOB..... Chimie générale.
CHRETIEN..... Optique appliquée.
G. BOHN..... Zoologie (P. C. N.).
R. COMBES... Sc. Natur. (P. C. N.).
GARNIER..... Mécan. Rationnelle.
PERES..... Mécan. des fluides.
LAUGIER..... Physiologie générale.
TOUSSAINT... Techn. aéronautique.
HACKSPILL..... Chimie (P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK

A MES PARENTS

A Monsieur le Professeur A. COTTON

Membre de l'Institut

*Hommage de profonde gratitude
et de respectueuse affection.*

A Monsieur J. LECOMTE

*En témoignage
d'affectueuse reconnaissance.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES SUR LE PROCHE INFRAROUGE

Par M. R. FREYMANN

PREMIÈRE PARTIE

Introduction.

Dans la technique habituellement employée pour l'étude des radiations infrarouges on utilise comme récepteur, jusqu'à $0,9 \mu$ environ la photographie (directe ou par inversion); jusqu'à $1,5 \mu$ environ on peut se servir de la phosphorographie; de 1 à 20μ on emploie ordinairement soit la pile thermoélectrique ou le bolomètre (en liaison avec un galvanomètre à faible résistance très sensible), soit le radiomètre ou le radiomicromètre ⁽¹⁾.

De nombreux essais, avaient été entrepris depuis longtemps, en particulier par Coblenz (14) pour trouver une cellule photoélectrique sensible à l'infrarouge. Case aux Etats-Unis (13), puis Fournier et Dubois (24) (18), en France, Todesco en Italie ont mis au point un nouveau récepteur

(1) Je n'insisterai pas sur ces dernières méthodes sur lesquelles on trouvera tous renseignements dans l'un des trois livres traitant de l'infrarouge : LECOMTE. *Le spectre infrarouge* (36); SCHÆFER et MATOSSI. *Das ultrarote Spektrum* (49); RAWLINS et TAYLOR. *Infrared Analysis of molecular structure* (46). L'existence de ces livres évite de refaire une longue bibliographie et je renvoie tout particulièrement au livre de Lecomte où la bibliographie jusqu'à 1928 est remarquablement complète.

particulièrement sensible aux radiations comprises entre $0,8 \mu$ et $1,2 \mu$: La cellule photorésistante dénommée *thalofide* par Case et connue en France sous le nom de cellule Céma-Fournier.

Depuis 1927 quatre auteurs, ont utilisé la cellule thalofide : Mac Lennan (43), Kaplan (32), Barnes et Fulweiler (6) et Miss Pearen (41 *bis*). Mais aucune étude systématique des spectres d'absorption n'avait été entreprise dans la région $0,8-1,2 \mu$ que la cellule thalofide permet d'explorer avec un grand pouvoir de résolution. Aussi, tout en étudiant d'autres types de récepteurs infrarouges j'ai monté un dispositif utilisant la cellule thalofide en liaison avec un amplificateur à triodes. Ce dispositif s'est montré assez sensible; il m'a permis par suite d'employer un spectromètre à réseau *très dispersif* et d'étudier dans le proche infrarouge les spectres d'absorption de divers corps et particulièrement de liquides organiques.

On sait qu'il existe parmi les bandes d'absorption infrarouges des bandes *fondamentales* et des bandes qui sont considérées comme les *harmoniques* des premières parce que leurs fréquences en sont sensiblement le double, le triple, le quadruple... Depuis de nombreuses années, l'effort des spectroscopistes « moléculaires ». Coblentz, Lecomte, Ellis..., porte sur la *recherche* des bandes et sur l'essai de leur *classification* en harmoniques, tout comme les premiers spectroscopistes « atomiques » *recherchaient* les raies spectrales et essayaient de les *classer* empiriquement. Mais, tout comme en spectroscopie atomique on s'était aperçu ensuite qu'il fallait étudier *les propriétés des raies* que l'on avait trouvées : effet de la pression, de la température, des champs électrique ou magnétique, de même il peut sembler intéressant aujourd'hui d'étudier *les propriétés de ces bandes* d'absorption que l'on connaît mieux.

Or, la cellule thalofide n'étant sensible que de $0,8$ à $1,2 \mu$ je ne pouvais songer à rechercher les bandes fondamentales

et tous leurs harmoniques ; il m'a donc paru intéressant de considérer *seulement quelques bandes harmoniques et en étudier le plus grand nombre possible de propriétés* : effet de la température, de la dilution dans divers solvants, de la longueur de la chaîne carbonée, etc... pour en tirer des conclusions sur la structure des molécules. Quelques recherches dispersées avaient déjà été entreprises dans cette direction, mais on n'avait jamais cherché à faire une telle étude d'ensemble.

Ce travail a été fait au Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne sous la direction de M. le professeur Cotton. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici ma profonde reconnaissance pour l'aide si bienveillante et encourageante qu'il m'a apportée et pour tout l'intérêt qu'il a témoigné à ces recherches.

Je remercie vivement M. Lecomte des conseils si précieux qu'il m'a prodigués et de sa constante amabilité à mon égard.

Ma gratitude va également à M. le professeur Urbain et ses élèves pour le cordial accueil que j'ai toujours trouvé tant à l'Institut de Chimie qu'au laboratoire de Chimie Générale.

Je remercie également M. Aubert, chef des Travaux ; M. Andant, assistant, et mes collègues du laboratoire pour les nombreux services rendus au cours de ce travail.

DEUXIÈME PARTIE

MONTAGES EXPÉRIMENTAUX

Je dirai quelques mots d'abord de l'emploi des plaques photographiques dans l'infrarouge, sur lequel j'ai effectué quelques recherches ; puis je décrirai tout particulièrement le montage à cellule thalofide et je parlerai ensuite sommairement des autres types de cellules photoélectriques.

CHAPITRE PREMIER

La plaque photographique.

Je laisserai de côté le procédé phosphorographique de Becquerel que je n'ai pas étudié, ainsi que le procédé photographique par inversion (12) qui m'a paru beaucoup moins sensible que le procédé photographique direct dont nous allons parler.

Je rappelle qu'Abney et Festing (1) appliquèrent leurs plaques spéciales au collodion sensibles jusqu'à $1,2 \mu$, à l'étude des spectres d'absorption infrarouges des liquides, et qu'ils obtinrent (1) des résultats qui, bien que critiquables sans doute sur quelques points, n'en constituent pas moins *le premier exemple de liaison entre l'infrarouge et la structure des molécules* ; on trouvera dans leur mémoire un nombre important de spectres d'absorption de divers corps.

Or, ces plaques au collodion qu'Abney et Festing avaient

porté à un haut degré de perfectionnement en 1881, on n'a pas su les reproduire depuis (Ritz (47)).

Ces dernières années, en introduisant des sensibilisateurs (dicyanine, néocyanine, cryptocyanine, etc.) dans des émulsions ordinaires, divers auteurs (45) ont réussi à rendre les plaques au gélatinobromure sensibles depuis le visible jusqu'à $0,8 \mu$ environ (cryptocyanine) et même $0,9 \mu$ (néocyanine). Avec des sources extrêmement intenses (soleil) et des poses prolongées, Babcock a réussi à photographier jusqu'à $1,1 \mu$, mais le voile de la plaque gêne notablement. On peut espérer de très prochains progrès, mais, actuellement, on ne sait faire de bonnes photographies d'absorption au delà de $0,95 \mu$.

En deçà de $0,95 \mu$, on a utilisé à plusieurs reprises ces plaques sensibilisées pour étudier l'absorption de liquides organiques ; c'est ainsi que Barnes et Fulweiler (5 et 6) ont étudié la bande de $0,87 \mu$ de dérivés benzéniques.

Nous avons monté au Laboratoire des Recherches Physiques un spectrographe à réseau ayant une dispersion d'environ $16 \text{ \AA}$ par millimètre dans le premier ordre. La source utilisée est une lampe pointolite 500 B, un écran rouge supprime le second ordre ; on utilise les plaques « Crypta » de Guilleminot ou « Infrared sensitive » de Kodak. Mais l'emploi de ce spectrographe a présenté quelques difficultés par suite de l'utilisation de lentilles mal corrigées et de l'existence de lumière diffusée parasite : Avant de pouvoir obtenir de bons spectres il faudra perfectionner l'optique de ce spectrographe.

CHAPITRE II

Montage à cellule photorésistante.

Le spectromètre à cellule photorésistante pour le proche infrarouge que j'ai monté au Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne, et qui a servi à la presque totalité de cette étude des propriétés des bandes d'absorption, comprend deux parties (fig. 1) : 1^o) la partie optique (source, cuve

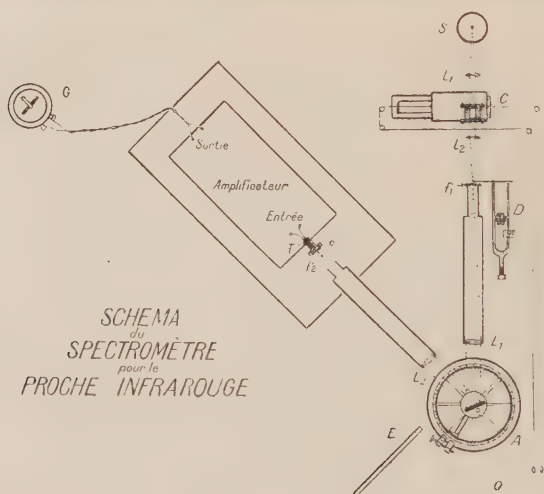


Fig. 1.

d'absorption, système dispersif) ; 2^o) la partie électrique (cellule, amplificateur, galvanomètre). Nous les étudierons successivement ; j'indiquerai à propos de la seconde partie les dispositifs utilisés par d'autres auteurs. Nous verrons ensuite comment on emploie l'appareil, puis nous discuterons la précision des mesures.

1. Montage optique.

a) Source. — La source de lumière S est une lampe pointolite 1000 B alimentée par la batterie d'accumulateurs du laboratoire ; la cathode est au foyer d'une lentille l_1 . Sur le trajet du faisceau de lumière parallèle ainsi produit, on peut interposer la cuve d'absorption C ; celle-ci grâce à une excellente glissière horizontale (chariot de tour), peut être retirée du faisceau et replacée toujours dans la même position, mouvements que l'on peut effectuer à distance à l'aide d'un système de ficelles ; la cuve est disposée bien normalement au faisceau.

b) Cuves d'absorption. — J'ai utilisé divers types de cuve d'absorption ; les plus commodes sont constituées par deux lames de verre travaillées optiquement que l'on serre entre deux plaques métalliques contre les deux faces bien planes et parallèles d'un bloc cylindrique de verre. Ce bloc est percé suivant son axe d'un trou de 15 mm. de diamètre qui correspond à l'ouverture du faisceau utilisé ; la longueur de ces cuves est de 5, 2 ou 1 cm. La première (5 cm.) est celle qui, sauf indication contraire dans le texte, a servi à l'étude des liquides organiques, la dernière (1 cm.) a été utilisée dans l'étude des terres rares (26).

L'étude de l'effet de la température sur les bandes d'absorption (p. 64) a nécessité l'emploi d'une cuve spéciale : cette cuve est cylindrique, en laiton, platinée intérieurement et percée d'un trou de 15 mm. suivant son axe ; elle a 5 cm. de long ; un tube perpendiculaire à l'axe permet de verser le liquide dans la cuve et aussi d'y introduire un thermomètre. On ferme la cuve par deux galets de pyrex bien plans en vissant deux bouchons analogues à ceux des tubes polarimétriques. La cuve est chauffée par un four qui l'entoure latéralement ; ce four, long de 10 cm., est constitué par une

résistance chauffante en fil de constantan (diamètre $\frac{2}{10}$ mm.) maintenue sur un cylindre creux de laiton au moyen d'un mélange silicate de potassium-kaolin ; ce cylindre est scié suivant deux génératrices opposées, afin de permettre l'introduction de la cuve. Le passage dans la résistance d'un courant compris entre 0,4 et 1,5 ampères fait varier la température de 40 à 150° environ.

c) **Système dispersif.** — Le faisceau sortant de la cuve est amené par la lentille l_2 à converger sur la fente f_1 du spectromètre. On voit sur la figure 1 qu'une tige montée sur le bras d'un diapason D entrete nu électriquement peut masquer ou démasquer la fente f_1 ; on verra plus loin l'utilité de cet appareil.

Le collimateur du spectromètre qui a une fente f_1 de 1/10 mm., est ouvert à $f/10$, la lentille L_1 ayant 600 mm. de distance focale ; L_1 donne un faisceau de lumière parallèle qui tombe sur un réseau plan de Rowland de 568 traits au millimètre ; ce réseau est monté sur la plateforme d'un cercle divisé A, dont le vernier permet d'apprécier une rotation de 20 secondes du réseau ; les fentes occupent alors $3\bar{\text{A}}$ dans le spectre.

La lentille L_2 ouverte à $f/10$ et de 600 mm. de distance focale met au point la lumière diffractée par R sur la fente f_2 ; celle-ci est constituée par deux lames de rasoir noircies, bien parallèles, distantes de 9/100 mm. (montage effectué sous le contrôle du microscope).

Un verre rouge e qui absorbe les radiations visibles et ultra-violettes est interposé entre la fente f_2 et la cellule T ; il protège la cellule des radiations nuisibles et permet d'éliminer le spectre du second ordre (0,4 μ -0,6 μ) ; d'ailleurs la très faible sensibilité de la cellule au-dessous de 0,8 μ fait que ce spectre ne pourrait avoir une influence notable.

d) **Réglage de l'appareil.** — On commence par rendre verticale la fente de la cellule, on dispose les supports des lentilles et du réseau et l'on règle l'horizontalité de chacune des pièces ; on règle alors la fente du collimateur. On dispose les lentilles l_1 et l_2 , la cuve et son support, la lampe pointolite, on règle les hauteurs de ces appareils et l'on s'assure qu'ils sont dans le prolongement du collimateur, en s'aidant en particulier des images réfléchies. Puis on règle le réseau en s'assurant que les spectres des divers ordres sont sur une même horizontale ; on a réglé au préalable le collimateur sur l'infini ; on vérifie alors que le réseau est complètement couvert par le faisceau. Puis on règle la distance entre L_2 et f_2 en observant à la loupe l'image de f_1 en f_2 (image d'ordre zéro). On vérifie d'ailleurs ce réglage à l'aide des déviations du galvanomètre.

2. Montage électrique.

a) **Méthodes d'utilisation de la cellule thalofide.** — La cellule thalofide a été découverte par Case en 1920 (13) ; cette cellule, identique à la cellule Céma Fournier que j'ai utilisée, est constituée par une couche d'oxysulfure de thallium dont la résistance (d'ailleurs très grande, de l'ordre de 100 mégohms) diminue sous l'influence d'un éclairage infra-rouge (1). Le contact est pris sur l'oxysulfure de thallium au moyen de deux plaquettes d'aluminium.

La sensibilité spectrale de la cellule est particulièrement grande, entre $0,8 \mu$ et $1,2 \mu$, et présente un maximum vers

(1) Je n'ai pas cru devoir reproduire en détail les nombreux renseignements sur les propriétés de la cellule thalofide, ses applications et sa théorie que l'on trouvera dans l'important article de Dubois (18), les articles de Case (13) et divers auteurs (14) (50) ; je n'indique ici que ce qui a trait au présent montage.

$1,0\mu$; c'est ce qu'indique la figure 2 (d'après Kaplan); pratiquement les limites d'utilisation sont $0,84\mu$ - $1,16\mu$.

Divers montages ont été proposés pour employer cette cellule : Barnes et Fulweiler (7) ont utilisé les variations de résistance au moyen d'un montage électrométrique; Kaplan a utilisé un galvanomètre très sensible (32). Mais ces montages ne semblent pas devoir convenir pour des mesures précises, rapides et très nombreuses. Cela tient, ainsi que

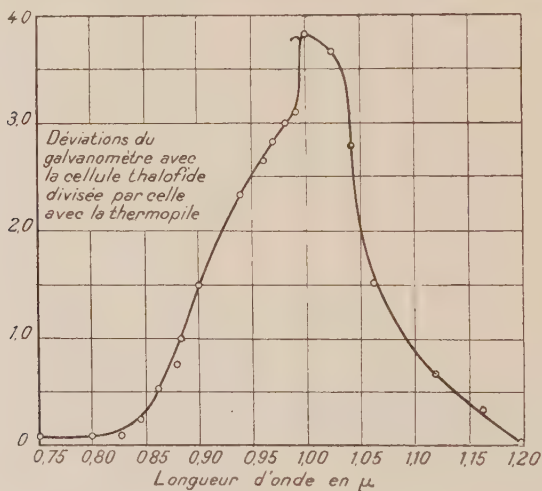


Fig. 2.

Dubois l'a montré, au fait que la cellule ne possède pas de résistance bien définie lorsqu'un courant la traverse. Dans l'obscurité le passage d'un courant continu amène une fatigue électrique de la cellule qui se traduit par un abaissement de sa résistance (18). De plus, pour un éclairement donné, la résistance de la cellule parcourue par un courant continu n'est pas constante : Il y a fatigue optique. En pratique, fatigue électrique et fatigue optique se superposent.

On peut cependant éviter ces inconvénients capitaux par l'un des deux procédés suivants ⁽¹⁾ :

1° On substitue à la source de courant continu une source *alternative* (secteur 110 v. alt); c'est le principe de la méthode indiquée par Dubois (p. 325) (18) ;

2° On emploie une source continue mais, à l'aide d'un dispositif mécanique, on *masque et démasque* périodiquement, à une fréquence constante, la lumière qui tombe sur la cellule; on obtient donc un courant dont on utilisera seulement la composante modulée.

En pratique, la faible valeur du courant obtenu conduit à l'amplifier par un amplificateur à triodes avant de l'envoyer (après redressement) dans un galvanomètre; de toute façon, par l'une ou l'autre des deux méthodes ci-dessus, pour un éclaircissement donné de la cellule les indications du galvanomètre restent bien constantes.

b) Montage utilisé. — Des deux montages ci-dessus indiqués le premier aurait l'avantage d'une plus grande simplicité, mais le second m'a paru plus désigné pour des mesures spectroscopiques précises; nous allons en étudier successivement les diverses parties :

α) Modulation. — Bien que la modulation puisse s'effectuer dans certain cas d'une autre façon (V. p. 18), il paraissait tout indiqué pour des recherches spectroscopiques, de placer devant la fente d'entrée du collimateur une tige fixée sur l'un des bras d'un diapason entretenu électriquement (fig. 1); l'extrémité rectiligne et verticale de cette tige masque et démasque périodiquement la fente à une fréquence rigoureusement constante (100 V. D. par seconde),

⁽¹⁾ On trouvera la description de quelques autres procédés (modulation en H. F., emploi du phénomène de Kerr, etc.) dans le livre de ZWORYKIN et WILSON. *Les cellules photoélectriques et leurs applications*, Paris, 1931.

constance indispensable à la précision des mesures (on emploie un amplificateur sélectif). La lumière tombant sur la cellule, après traversée du spectromètre, est donc modulée.

β) *Amplification*. — Les variations de résistance de la cellule C sous l'influence de cette lumière modulée sont alors transformées en variations de courant par l'intermédiaire de la batterie P de 40 v. (fig. 3). Ces variations sont transmises

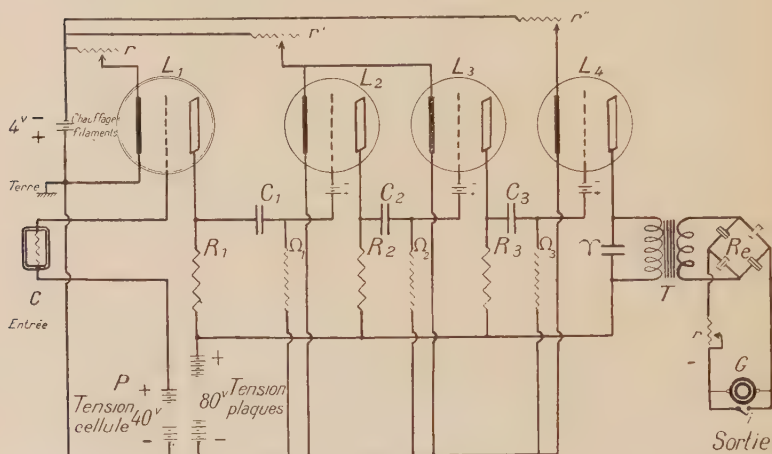


Fig. 3.

à la grille (rendue positive par la batterie P) d'une triode Philips A 415 : les variations du courant dans le circuit de plaque sont alors amplifiées par les trois étages d'un amplificateur basse fréquence à résistances : cette façon classique d'amplifier a été décrite par L. Brillouin et G. Beauvais (11) qui ont indiqué ses avantages. Les résistances de liaison R_1 , R_2 , R_3 sont de 70.000 ω , les résistances de fuite de 3 Ω . Etant donnée la fréquence assez basse de modulation on utilise des capacités de liaison de 1 μf ; cette valeur n'a d'ailleurs pas donné des résultats bien supérieurs à ceux obtenus avec des capacités cent fois plus petites. Les lampes amplificatrices

basse fréquence sont des lampes Phillips A 425 ; la tension de chauffage est de 4 v., la tension plaque utilisée est de 80 à 90 v. Dans ces conditions, l'amplification en volts de l'appareil est de l'ordre de 10^4 .

γ) *Circuit du galvanomètre.* — Le courant de plaque de la dernière triode traverse le primaire d'un transformateur sous-volteur 110 v.-4 v. ; un condensateur placé en parallèle sur ce primaire forme avec lui un circuit filtre que l'on accorde sur la fréquence des interruptions du diapason. Dans ce but on règle la capacité du condensateur de telle façon que la déviation du galvanomètre, pour un éclaircissement donné de la cellule, soit maximum (cette capacité est de l'ordre de $4/3 \mu f$ à $2 \mu f$ pour le transformateur utilisé ; j'ai le plus souvent employé $2 \mu f$).

Le secondaire du transformateur (sous-volteur, ce qui permet d'accroître le courant dans le circuit du galvanomètre) est connecté, comme l'indique la figure 3, à des contacts redresseurs cuivre-oxyde de cuivre. Ce redresseur, qui remplace avantageusement une lampe détectrice, transforme le courant alternatif en un courant que le galvanomètre peut utiliser. Ce galvanomètre est un Déprez-d'Arsonval ordinaire (résistance 550 ω) qui donne sur une échelle placée à 2 mètres une déviation de 1 mm. lorsqu'il est traversé par un courant de $0,5 \times 10^{-8}$ amp. ; sa période n'est que de 5 secondes, ce qui permet des mesures rapides⁽¹⁾.

δ) *Précautions essentielles.* — La mise au point de ce montage électrique a présenté quelques difficultés ; ces difficultés proviennent en particulier de ce que la grille *g* de la première triode est isolée du reste du circuit par la grande résistance de la cellule (100 Ω) formant ainsi ce que l'on

(1) La sensibilité de la méthode étant limitée par la stabilité du zéro du galvanomètre, il serait inutile de prendre un galvanomètre plus sensible.

appelle une « grille en l'air » : cette grille agit comme une antenne transmettant au reste du circuit qui les amplifie, tous les courants parasites vagabonds qu'elle reçoit.

On supprime à peu près totalement ces inconvénients par les détails de montage suivant :

Le fil de connexion grille-cellule est le plus court possible (2 à 3 cm.); par suite la grille de la première triode doit être toute proche de la cellule; de ce fait, et pour éviter les effets microphoniques, cette lampe est montée, broches en l'air sur de l'ouate et les connexions sont faites directement sur la lampe (sans support d'ébonite).

Tous les appareils électriques sont à l'intérieur d'une première boîte métallique entourée elle-même d'une grande caisse métallique. La lunette également métallique L_2 (fig. 1, qui pénètre dans cette caisse extérieure est reliée électriquement aux deux boîtes (qui sont connectées au pôle négatif de l'accumulateur de chauffage).

Pour éviter les accrochages entre les divers étages B. F. on sépare nettement les circuits d'entrée et de sortie de chaque lampe amplificatrice.

J'ai indiqué plus haut l'emploi d'un circuit filtre, qui non seulement permet de s'accorder sur la fréquence de modulation, mais qui est également précieux pour l'élimination des parasites. J'ajouterai que toutes les sources d'étincelles, sont, dans la mesure du possible, prohibées au voisinage de l'appareil; celles que l'on ne peut éviter sont shuntées par un condensateur de quelques microfarads qui absorbe complètement les parasites.

Les parties essentielles de l'appareil sont isolées soit sur de la bonne ébonite, soit sur de l'orca (gel d'acroléine).

3. Emploi de l'appareil. Précision des mesures.

a) **Étalonnage en longueurs d'onde.** — Avant toute mesure d'absorption un étalonnage est nécessaire pour relier la lec-

ture de la position du réseau faite sur le cercle divisé à la longueur d'onde correspondante.

Cet étalonnage se fait au moyen d'un arc à mercure que l'on substitue à la pointolite S (fig. 1). Pour effectuer cet étalonnage on note sur le cercle divisé : 1^o la division φ_1 correspondant à l'image directement réfléchie (spectre d'ordre 0); cela provoque d'ailleurs une déviation considérable du galvanomètre et nécessite l'interposition d'écrans très denses. 2^o La division φ_2 correspondant à la raie 10 140 Å dans chacun des spectres du premier ordre (la raie 10 140 Å est la raie du mercure la plus intense dans la région étudiée (1)). On note la différence $\theta_0 = \varphi_1 - \varphi_2$ entre ces deux positions; on a alors, d'après les formules classiques du réseau :

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sin \theta_0} \sin \theta$$

$\lambda_0 = 10\,140\text{ Å}$; $\theta_0 = \varphi_1 - \varphi_2$; $\theta = \varphi - \varphi_1$; φ étant la division du cercle correspondant à la longueur d'onde λ cherchée.

La formule ci-dessus permet d'ailleurs de retrouver immédiatement la position de la raie 11 287 Å de Hg (raie assez faible) à $\pm 3\text{ Å}$ près.

Soulignons ici que l'emploi du réseau *évite les erreurs systématiques d'étalonnage* qui se produisent toujours dans les spectromètres à prismes; dans l'étude des spectres d'absorption cet avantage est de première importance.

b) Fonctionnement de l'appareil. — Avant de tracer la courbe de transmission d'une substance en fonction de la longueur d'onde, on met au préalable en marche l'appareillage électrique pendant 30 à 60 minutes (en établissant les

(1) Avec la dispersion utilisée je trouve toujours la raie 10 140 Å étroite comme l'indique la plupart des auteurs; il faut signaler que Mac Lennan (43) ne trouve pas ce résultat par la photographie.

connexions de la cellule à la tension cellule, réglant les rhéostats de chauffage, établissant la tension plaque); puis on allume la lampe pointolite pendant 5 à 10 minutes pour que la source prenne son état de régime. On fait alors de 8400 à 11600 Å, les lectures sur le cercle divisé, de minute en minute d'angle, soit de 9 Å en 9 Å, puisqu'une rotation de 20 secondes du réseau correspond à un déplacement de 3 Å dans le spectre; pour une substance donnée cette mesure correspond donc à environ 300 pointés. Pour chaque position du réseau on note les élongations du spot du galvanomètre: 1° sans cuve d'absorption, Δ ; 2° avec la cuve d'absorption remplie du liquide à étudier, Δ_1 . On a déterminé à l'avance, une fois pour toutes, le rapport $\frac{\Delta_0}{\Delta}$, obtenu en faisant le quotient des élongations du spot avec cuve d'absorption vide, Δ_0 et sans cuve d'absorption Δ ce qui permet de faire automatiquement la correction des pertes par réflexion. Le

rapport $\frac{\Delta_1}{\frac{\Delta_0}{\Delta}}$ fournit la transmission de la substance pour la

longueur d'onde et l'épaisseur du liquide utilisées.

Discutons maintenant la précision de ces mesures.

c) **Précision des mesures.** — 1) *Précision dans la mesure des positions des bandes d'absorption.* — Nous avons vu plus haut que la position de la raie 10 140 Å du mercure servant à l'étalonnage se déterminait avec une précision de ± 3 Å, les fentes occupant elles-mêmes 3 Å dans le spectre. D'autre part les erreurs dues à la lumière diffusée (¹), à la diffraction par les fentes et à la non-correction des lentilles

(¹) Contrairement à ce qui se passerait dans un spectrographe à plaques photographiques la lumière diffusée violette et ultra-violette n'a ici aucune importance car la cellule n'est sensible que de 0,8 à 1,2 μ .

du spectromètre pour l'infrarouge sont assez faibles. En effet, j'ai déterminé la répartition de l'intensité au voisinage d'une raie de Hg (tableau I) :

TABLEAU I

λ (en $\text{\AA}$)	10 134	10 137	10 140	10 143	10 146
Déviations du spot en mm. . . .	< 0,5	5	150	6	< 0,5

De la sorte on peut dire que pour des bandes d'absorption bien définies le maximum de la bande se détermine avec une précision de $\pm 5 \text{ \AA}$. Bien entendu, cette précision n'est valable que pour ces bandes bien définies, comme celles du chloroforme, du benzène ou des terres rares par exemple (voir p. 27). Pour des bandes très larges, comme celle de l'eau (p. 25), la position du maximum ne se détermine qu'à ± 10 et même $\pm 15 \text{ \AA}$ près. Cette précision dans la détermination de la position des bandes, que permet l'emploi de la cellule thalofide, est supérieure à celle obtenue dans cette région ⁽¹⁾ au moyen de la thermopile, du bolomètre, du radiomètre ou du radiomicromètre. D'autre part, cette précision s'allie à une grande rapidité des mesures.

§) *Précision dans la mesure de l'intensité des bandes d'absorption.* — En valeur relative, la précision des mesures est excellente. Deux mesures faites l'une après l'autre d'une même transmission ne diffèrent au plus que de 0,5 o/o ⁽²⁾.

Toutefois la détermination de la valeur absolue de la

⁽¹⁾ Il convient de souligner ici les très remarquables travaux de Mc Alister (42) (spectre d'émission de Hg), d'Easley, Fenner et Spence (19) (52), de Brackett (10) (spectres d'absorption), etc.

⁽²⁾ Toutefois, le fonctionnement des postes de rayons X ou de haute fréquence, même à quelques dizaines de mètres de l'appareil, rend les mesures imprécises et parfois impossibles.

transmission est moins satisfaisante et demande un certain nombre de précautions ; cela tient à ce que l'appareil électrique ne fonctionne pas comme appareil de zéro mais comme appareil de mesure de déviations. Il faudrait donc, pour avoir une valeur exacte de la transmission, que les déviations du galvanomètre soient proportionnelles aux intensités lumineuses. Pour contrôler ce point j'ai disposé, deux nicols entre les lentilles l_1 et l_2 (fig. 1) et j'ai déterminé, pour diverses radiations, les déviations du spot pour différents angles des nicols : Pour les transmissions supérieures à 10 0/0 il y a proportionnalité mais non pour les transmissions inférieures. D'autre part, les courbes obtenues sont affectées par des modifications dans l'appareillage électrique (tensions filament, plaque ou cellule).

Aussi, dans la suite de ce travail, je ne prétends pas donner à plus de 5 à 10 0/0 près la valeur *absolue* de l'intensité ⁽¹⁾ des bandes mais seulement de faire des *comparaisons* à quelques centièmes près entre les intensités des bandes d'absorption dans diverses circonstances. Pour effectuer ces *comparaisons* je me suis efforcé de faire les mesures dans une même journée, en m'assurant de la constance des batteries ; d'autre part, les mesures ont été reprises plusieurs fois soit sur un même corps, soit sur des corps chimiquement voisins ; enfin les mesures initiales étaient reprises à la fin des mesures ou au moment de la manifestation d'une anomalie dans l'intensité des bandes.

L'emploi de l'appareil avec une méthode de zéro aurait permis de faire des mesures très précises d'intensité. De fait, j'ai réalisé un tel montage, à deux trajets lumineux (miroirs semi-argentés) utilisant un disque qui module la lumière de

(1) Il est d'ailleurs difficile de définir d'une façon précise l'intensité d'une bande d'absorption, les bandes voisines se superposant plus ou moins à elle ; faute de mieux, j'appellerai arbitrairement *intensité* d'une bande la différence entre les ordonnées du minimum et du plus élevé des maxima de transmission.

telle sorte que l'un des trajets est occulté lorsque l'autre est libre et vice-versa. J'ai renoncé à employer ce montage : Un appareillage optique un peu compliqué et l'emploi des deux lames semi-argentées amènent une perte importante de lumière qui aurait nécessité une plus grande largeur des fentes, donc une résolution moindre ; j'ai jugé alors préférable de sacrifier un peu la précision dans la mesure absolue de l'intensité pour en obtenir davantage dans la détermination des positions des bandes d'absorption. C'est pourquoi je suis revenu au montage le plus simple, décrit page 6, qui a fourni, moyennant les précautions indiquées plus haut, des résultats déjà satisfaisants sur les intensités comparées des bandes.

CHAPITRE III

Autres cellules photoélectriques.

A) **Cellules cuivre-oxyde de cuivre.** — Divers auteurs ont récemment mis au point des cellules sensibles à l'infrarouge particulièrement simples, qui sont constituées par une plaquette de cuivre oxydée sur une face ; on prend le contact d'une part sur le cuivre resté à nu, d'autre part sur l'oxyde ; sans aucun vide, sans potentiel accélérateur, cette cellule, éclairée, produit un courant que l'on peut mesurer directement au galvanomètre.

Nous avons étudié en collaboration avec M. Zouckermann la préparation et les propriétés de ces cellules (27) ; j'indiquerai seulement ici ce qui intéresse l'infrarouge : La sensibilité spectrale dépend essentiellement de la façon dont on prend le contact sur l'oxyde. On peut prendre le contact par un simple fil de plomb énergiquement appuyé contre l'oxyde ou bien par une pellicule d'or obtenue par projection cathodique. Dans le premier cas, le courant photoélectrique va de l'oxyde vers le cuivre dans le circuit extérieur (effet arrière), dans le second cas le courant va en sens inverse (effet avant). A ces deux phénomènes distincts correspondent deux sensibilités spectrales totalement différentes : La cellule à projection cathodique est sensible dans le violet, présente un maximum de sensibilité vers $5460 \text{ \AA}$ et est peu sensible dans l'infrarouge ; au contraire la cellule sans projection cathodique est sensible dans le proche infrarouge ; la courbe de sensibilité spectrale montre que l'on pourrait utiliser encore cette cellule au delà de $1,2 \mu$.

Toutefois, étant donné la faible quantité de lumière dont on dispose à la sortie du spectromètre à réseau, il faut amplifier considérablement les courants obtenus. Ce problème a été étudié, dans un but d'ailleurs différent, par M. Yeou Ta et s'est montré particulièrement ardu ; ce procédé d'étude de l'infrarouge, qui semblait promettre beaucoup, est incomparablement inférieur — tout au moins jusqu'à ce jour — à celui qui utilise la cellule thalofide.

B) **Autres cellules.** — En dehors des cellules sensibles dans l'infrarouge qui n'ont pas été construites industriellement (molybdénite par exemple), je signalerai seulement ici pour mémoire l'existence des cellules photovoltaïques et celle des cellules à vide au cæsium (cellules Geco) qui ont un maximum de sensibilité vers $0,8 \mu$.

En résumé, il semble qu'actuellement la plaque photographique et le montage à cellule thalofide sont les instruments les plus sensibles pour l'étude du proche infrarouge ; presque tous les résultats que nous allons indiquer maintenant ont été obtenus avec la cellule thalofide.

TROISIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET INTERPRÉTATION DE CES RÉSULTATS

CHAPITRE PREMIER

Introduction.

Les bandes étudiées et leur intérêt analytique.

Dans ce chapitre nous décrirons, sans toutefois entrer dans le détail, les bandes d'absorption situées dans la région $0,8-1,2 \mu$; nous parlerons de leur largeur et des dédoublements observés; puis nous indiquerons l'intérêt analytique que présentent ces bandes; enfin, nous dresserons le plan de l'étude des propriétés des bandes d'absorption.

Bien que le nombre des liquides étudiés dans ce travail soit assez élevé (plus de 100 liquides purs et autant de mélanges), je n'indiquerai, faute de place, que quelques courbes particulièrement caractéristiques des bandes et surtout des propriétés de ces bandes; par ailleurs, nous nous occuperons uniquement des liquides organiques et ne parlerons pas des spectres d'absorption infrarouge des terres rares que nous avons étudiées, en collaboration avec M. Takvorian (26).

1. Description des bandes du proche infrarouge.

La figure 4 représente quelques types particulièrement caractéristiques de bandes d'absorption infrarouge entre $0,84$ et $1,16 \mu$ ⁽¹⁾ de liquides organiques.

a) Bandes (CH). — La courbe A représente le spectre d'absorption d'un liquide ne contenant pas d'atome d'hydrogène dans la molécule : CCl_4 . On n'observe *aucune bande d'absorption*, dans le proche infrarouge tout au moins.

Considérons maintenant un composé saturé renfermant des atomes d'hydrogène dans la molécule, le chlorure de butyle par exemple (courbe B, fig. 4). Nous observons une bande aux environs de $0,9 \mu$, une autre aux environs de $1,0 \mu$ (et le commencement d'une bande dont le maximum se trouve vers $1,2 \mu$, hors des limites de sensibilité de la cellule); chacune de ces bandes présente d'ailleurs deux composantes. Ces bandes sont considérées comme les *harmoniques* des bandes *fondamentales* situées plus loin dans l'infrarouge; on les désigne souvent sous le nom de bandes (CH).

b) Bandes (CH $\equiv$) et (C $\equiv$ C). — L'aspect des bandes (CH) est tout différent dans un carbure éthylénique ou benzénique

(1) Les liquides organiques qui ont servi à toute cette étude provenaient de diverses sources : les uns, préparés au laboratoire de M. le professeur Urbain et particulièrement purs, ont été étudiés sans purification nouvelle; je remercie M. Haenny qui a pu me prêter ainsi un certain nombre de dérivés benzéniques.

D'autres corps m'ont été prêtés par MM. Lecomte et Aubert; enfin un nombre important de produits provenaient de Kahlbaum, Poulenc, Schuchart ou Verley. Je me suis efforcé, dans la mesure du possible, d'étudier des échantillons de diverses provenances d'un même corps; toutes les fois que l'on avait assez de substance, les corps ont été redistillés une ou deux fois avant d'être étudiés.

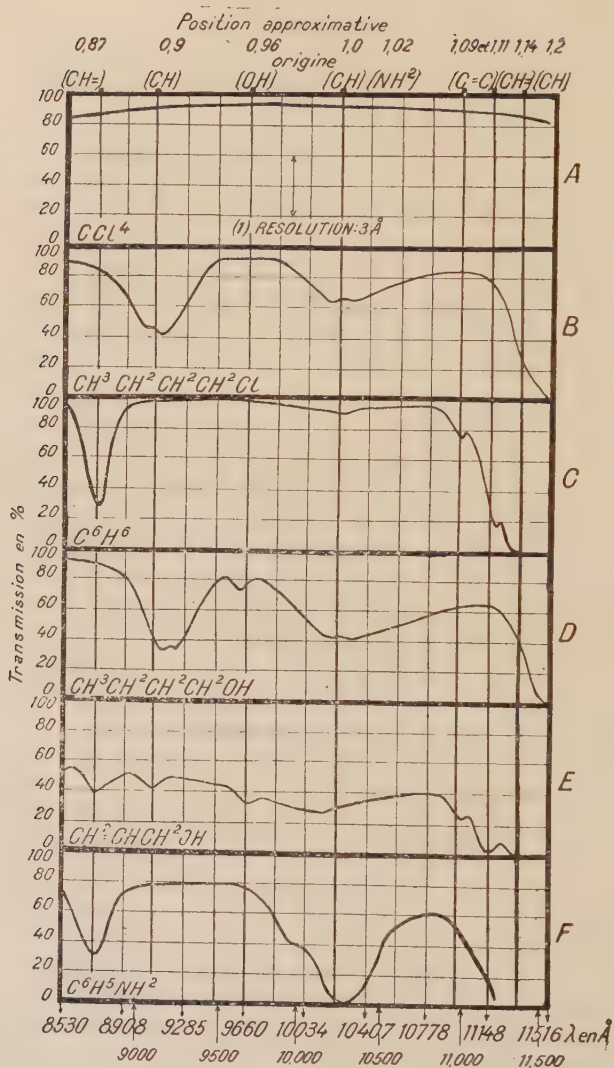


Fig. 4.

La largeur du trait tracé au milieu de la courbe A représente la largeur occupée par la fente dans le spectre.

La bande que par abréviation on appelle bande (CH) de 1,0 μ se trouve en réalité à 1,02 μ .

La connaissance précise de cette figure est indispensable à la bonne compréhension de la suite de ce travail.

de ce qu'il est dans un carbure saturé. Si nous considérons le benzène par exemple (courbe C de la fig. 4) nous voyons deux bandes à $0,87 \mu$ et $1,14 \mu$ ⁽¹⁾, bandes que l'on peut encore attribuer à la vibration d'un H par rapport à un C, mais en présence cette fois d'une double liaison; nous appellerons ces bandes (CH=). Ces bandes dont nous reparlerons page 46 se trouvent aussi bien dans les dérivés éthyléniques que dans les dérivés benzéniques.

Par contre j'ai observé vers $1,09$ et $1,11 \mu$ environ des bandes particulièrement intenses dans les dérivés éthyléniques mais très faibles, sinon inexistantes dans les dérivés benzéniques. Ces bandes que l'on n'avait pas encore signalées sont peut-être dues à la vibration (C=C) (et non pas à (CH=)).

c) Bande (OH). — Si l'on remplace le Cl du chlorure de butyle C^4H^9Cl par le groupement OH (alcool butylique C^4H^9OH) outre les bandes (CH) on observe une nouvelle bande à $0,9631 \mu$ que l'on peut appeler la bande (OH) (courbe D, fig. 4). Cette bande que l'on n'avait pas encore observée dans les alcools ayant joué un rôle important dans ce travail donnons dès maintenant quelques précisions sur elle.

Eau. — On connaissait depuis longtemps une très large bande de l'eau, attribuable à OH, au voisinage de 1μ ; la position du maximum de cette bande était d'ailleurs mal définie puisque les divers auteurs indiquent les nombres suivants (tableau II) ⁽²⁾.

⁽¹⁾ La figure C ne représente que le commencement de la bande de $1,14 \mu$; la suite de la courbe a été obtenue avec une épaisseur de 1 cm. au lieu de 5 cm. ; on la trouvera page 28, figure 5.

⁽²⁾ Il est possible qu'une autre composante très faible de la bande, se trouve dans l'eau et certains alcools.

TABLEAU II

Aschkinass (1895)	1,00	
Ellis (1924)	0,99	
Dreisch (1924)	0,995	
Collins (1927)	0,975	
Auteur (1931)	0,9735	($\pm 10 \text{ \AA}$) à 16° C à 18° C

D'ailleurs, Collins, dans un excellent travail (15), a montré que la position de cette bande dépend de la température.

Alcool butylique. — Dans les alcools primaires saturés normaux, C^4H^9OH par exemple (Courbe D, fig. 4), la bande (OH) à $0,9631 \mu$ jouit de propriété que nous indiquerons plus loin et qui expliquent sa faible intensité dans les alcools purs, à la température ordinaire. Dans le triméthylcarbinol, alcool tertiaire, la bande (OH) se trouve à $0,9672 \mu$.

Alcools allylique et benzylique. — La bande (OH) dans l'alcool allylique ne se trouve plus à $0,9631 \mu$ mais à $0,9683 \mu$; de même elle est à $0,9778 \mu$ dans l'alcool benzylique. Je reviendrai page 52 et page 72 sur ces déplacements et montrerai l'intérêt qu'ils présentent.

d) Bandes (NH). — Des bandes caractéristiques de l'oscillation (NH) se trouvent dans l'aniline à $1,0003$ (très faible) et $1,0292 \mu$ (très intense) (courbe F de la fig. 4), dans la diéthylamine à $1,0553$ et $1,0760 \mu$; quant à l'ammoniaque, outre la bande de l'eau vers $0,9735 \mu$, on trouve une bande faible à $1,0022 \mu$ et une bande plus intense à $1,0395 \mu$; il est intéressant de rapprocher cette observation des résultats d'Ellis (21) qui trouve seulement une bande à $1,035 \mu$.

e) Autres bandes. — Nous verrons page 52 d'autres bandes, en général faibles, et dont l'origine est mal définie.

2. Largeur et dédoublement des bandes.

Certaines bandes d'absorption de liquides qui paraissent simples, examinées avec un faible pouvoir de résolution, se dédoublent quand la résolution augmente.

Bandes fines. — Le chloroforme ⁽¹⁾ et le triméthylcarbinol (alcool tertiaire) sont parmi les corps étudiés, ceux qui présentent les bandes les plus fines : le chloroforme présente en particulier des bandes à 8 834 et 10 162 Å et le triméthylcarbinol une bande à 9 672 Å, dont la largeur est comprise entre 100 et 200 Å environ (entre les maxima de transmission des bandes).

Bandes larges. — Les bandes (CH), (CH=), (OH), (NH) ont une largeur d'environ 500 à 1 000 Å. La dispersion utilisée a permis de dédoubler certaines bandes larges qui n'avaient pas encore été résolues ; c'est le cas par exemple des bandes (CH) de 0,9 et 1 μ (voir par exemple les courbes B et C, fig. 4) ; nous reviendrons d'ailleurs sur ces dédoublements à propos de l'effet de l'homologie ; rappelons que Brackett (10) a résolu également la bande de 1,2 μ dont le maximum se trouve en dehors des limites de sensibilité de la cellule thalofide.

De même la bande de 1,14 μ des dérivés éthyléniques ou benzéniques, dédoublée par Barnes et Fulweiler (7) pour le benzène seulement, a été dédoublée ici dans un grand nombre de cas (tableau IX, p. 48). A titre d'exemple la figure 5 donne le spectre du benzène vers 1,1 μ (étudié sous une épaisseur de 1 cm. seulement) ; on remarquera, vers les

(1) Signalons ici les mémoires de Easley, Fenner et Spence (19) (52) sur les dérivés halogénés de CH⁴ et C²H⁶, dérivés que j'ai peu étudiés ; ajoutons toutefois que le chloroforme présente dans la région 0,84 — 1,16 μ des bandes à 8834 et 10 162 Å et une bande double 10 592 (très faible) — 10 666 Å (plus intense).

courtes longueurs d'onde, les deux bandes ($C = C$) que n'ont pas signalées Barnes et Fulweiler (7). Par contre, sous une épaisseur de 5 cm. je n'ai pu dédoubler la bande de $0,87 \mu$ du benzène comme Barnes et Fulweiler l'ont fait en employant la méthode photographique, le corps absorbant étant pris sous une épaisseur de 80 cm. (6) (fig. 5).

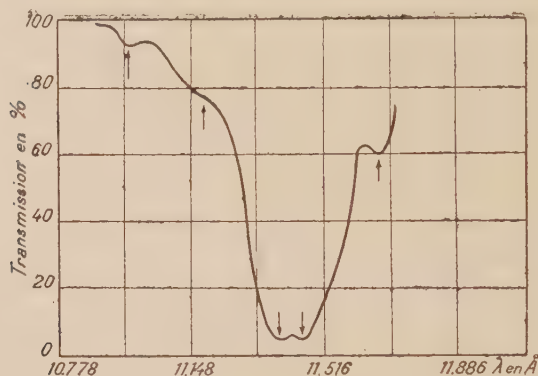


Fig. 5.

Structure fine des bandes. — On sait que certains corps à l'état de gaz ou de vapeur présentent des bandes d'absorption infrarouge, dont chacune des composantes P et R a une structure fine. Dans ce travail on n'a étudié les corps qu'à l'état liquide; comme tous les auteurs, je n'ai pas observé de structure fine. On sait que cette absence s'interprète par l'existence de champs intermoléculaires très intenses amenant un élargissement des bandes dû à l'effet Stark (29).

3. Intérêt analytique de ces bandes.

Supposons qu'un composé renferme à la fois un groupement (CH) comme un carbure saturé, des groupements ($CH =$) et ($C = C$) comme un carbure éthylnique, un grou-

pement (OH) comme un alcool, et c'est ce que réalise l'alcool allylique $\text{CH}^2 = \text{CH} \text{CH}^2\text{OH}$, on observe à la fois les bandes (CH), $(\text{CH} =)$ ($\text{C} = \text{C}$) (OH) comme le montre la courbe E de la figure 4. On voit donc, sans qu'il soit nécessaire d'entrer dans le détail, l'intérêt analytique que présentent pour le chimiste ces recherches permettant l'analyse qualitative d'un composé organique (ou d'une terre rare). Ajoutons dès à présent, que l'on peut distinguer également entre eux des homologues ou des isomères, etc...

On peut déceler par cette méthode 1 à 2 o/o d'un corps renfermant des groupements (CH) dans un corps ne présentant pas de bande; de même on décèle 1 à 2 o/o d'un composé éthylénique ou benzénique dans un composé saturé; cette sensibilité est à peu près celle que permettent d'atteindre les spectres Raman, selon Lespieau, Bourguet et Wake-man (40).

Mais un cas où la méthode infrarouge est particulièrement indiquée est celui des alcools: Par suite d'une propriété particulière de la bande (OH) (v. p. 69) on peut *déceler un millièème d'alcool* (dans un carbure par exemple); ceci est d'autant plus intéressant que ni les spectres ultraviolets ni les spectres Raman ne permettent de déceler le groupement (OH)-

Toutefois, il est indubitable que du point de vue de l'analyse chimique, l'infrarouge plus lointain (jusqu'à 16 μ par exemple) est, en général, plus utile encore que le proche infrarouge (36 à 39).

4. Plan de cette étude.

Ainsi que je l'ai déjà précisé, ce travail n'a pas tant consisté à rechercher de nouvelles bandes ou à mettre au point une méthode analytique qu'à étudier dans le détail les *propriétés* des diverses bandes situées dans la région de sensibilité de la cellule et en tirer quelques renseignements sur la structure moléculaire.

Ce problème consistait à étudier comment la *position* et l'*intensité* des bandes sont affectées par diverses modifications apportées à la molécule ; les propriétés que nous étudierons dans les chapitres qui suivront sont :

1^o *Effet de l'homologie*. — Je désignerai ainsi l'influence de l'allongement de la chaîne carbonée sur la position et l'intensité des bandes.

2^o *Effet de l'isomérisie*. — Influence de la ramification de la chaîne sur les mêmes facteurs.

3^o *Effet des doubles liaisons*. — Effet des doubles liaisons sur la position des bandes.

4^o *Effet des substitutions*. — Effet sur la position des bandes de la substitution de divers groupements CH_3 , NH_2 , ... Cl , NO_2 , ... sur un noyau benzénique par exemple.

5^o *Effet de la température*. — Effet de la température sur la position et l'intensité des bandes.

6^o *Effet de la dilution*. — Effet de la dilution de diverses molécules dans divers solvants sur la position et l'intensité des bandes.

7^o *Effet des bandes d'absorption infrarouges sur le pouvoir rotatoire des substances actives*.

8^o *Autres effets* (Pression, champ électrique).

Dans ce qui va suivre, je m'efforcerai de coordonner les résultats expérimentaux relatifs à ces diverses propriétés, ainsi que leur interprétation, et de les grouper autant que possible dans des chapitres nettement séparés, bien que toutes les questions étudiées s'interpénètrent et se complètent mutuellement.

CHAPITRE II

Effet de l'homologie. Effet de l'isomérisie.

1. Effet de l'homologie.

L'étude de l'effet de l'homologie (allongement de la chaîne carbonée) qui a porté plus particulièrement sur des alcools primaires saturés normaux, de C^1 à C^{14} , a été poursuivie sur des carbures éthyléniques, des aldéhydes, des acides, des alcoylhalogènes à chaîne normale. Considérons successivement l'intensité des bandes et leur position.

a) **Intensité des bandes.** — $\alphaBandes (CH). — On a vu page 23 que les bandes (CH) de 0,9 et 1 μ des carbures saturés ou des alcools présentent chacune deux composantes au moins (dans certains cas la bande de 1 μ présente une troisième composante faible vers 1,05 μ). *L'intensité de chaque composante varie lorsque l'on monte dans une série homologue* ⁽¹⁾, c'est ce que montrent les figures 6 et 7.$

Alors que les deux premiers termes : alcool méthylique et éthylique présentent un aspect anormal que l'on retrouve d'ailleurs dans les molécules contenant un groupement CH^3 ou C^2H^5 isolé ($C^6H^5CH^3$ ou $C^6H^5C^2H^5$ par exemple) les termes suivants ont une allure régulière : *jusqu'au terme en C^6* (courbes C, D, E) tant pour la bande de 0,9 que celle de 1,0 μ *la composante de plus courte longueur d'onde est la plus intense ; à partir du terme en C^6* (courbes F à K) l'effet

⁽¹⁾ Brackett (10) a fait sur la bande 1,2 μ des observations qui sont en bon accord avec celles faites ci-après sur les bandes de 0,9 et 1 μ .

s'inverse, la composante de plus courte longueur d'onde est la plus faible et devient à peine visible pour le terme en C^{14} ;

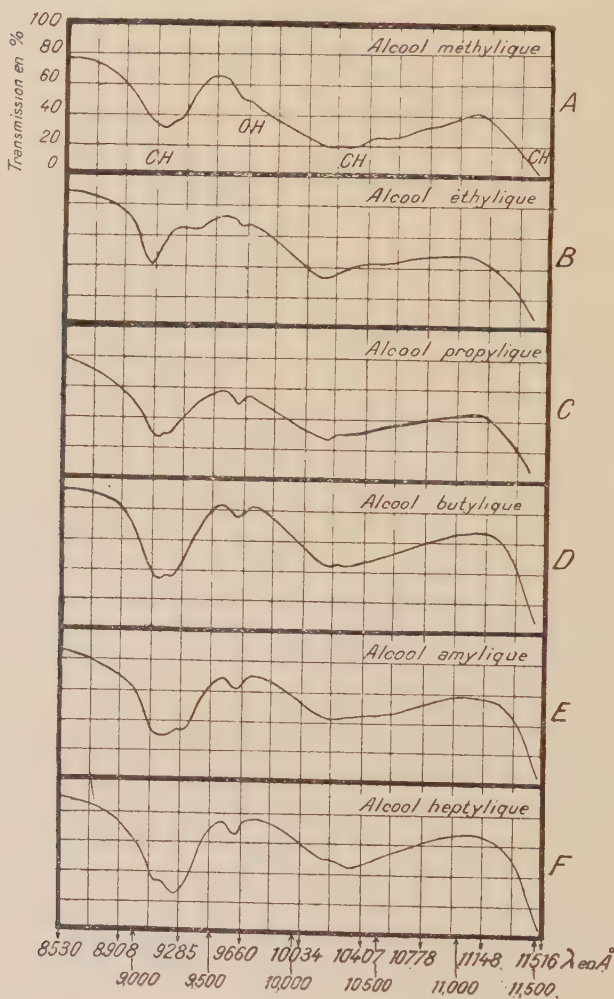


Fig. 6.

il faut souligner que le terme en C^6 (que je n'ai pas étudié) sert de transition entre les deux aspects.

On observe ces faits non seulement pour les alcools mais pour tous les dérivés cités au début de ce paragraphe.

β) *Bandes* ($\text{CH}=\text{}$). — La comparaison des bandes ($\text{CH}=\text{}$) dans une série homologique doit être faite en considérant uni-

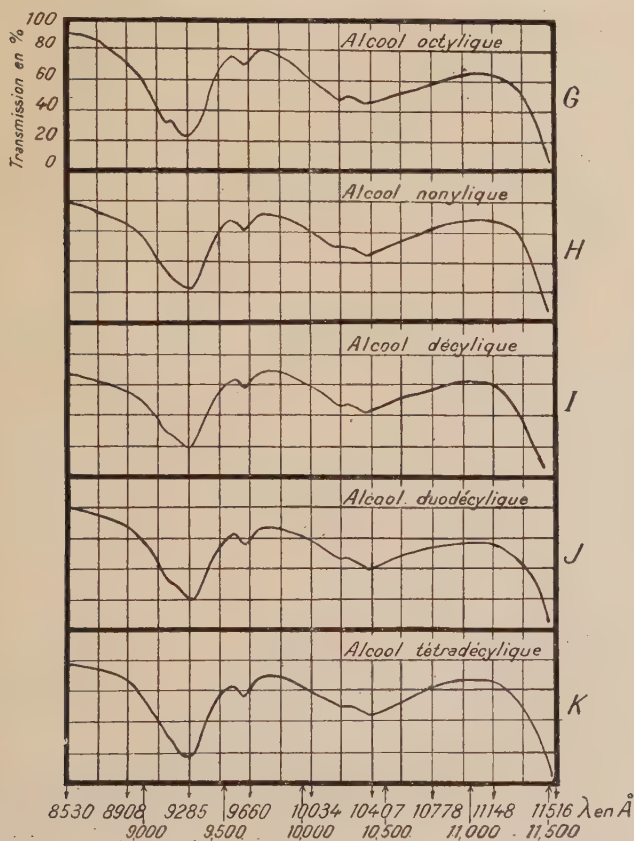


Fig. 7.

quement les composés ayant la double liaison en 1-2 par exemple (voir p. 48). J'ai étudié l'heptène, le décène, le duodécène et le tétradécène 1-2. La bande ($\text{CH}=\text{}$) de 1,14 μ ,

TABLEAU III

Nombre d'atomes de carbone	Bande (CH =) de 0,87 μ	Bande (CH) de 0,9 μ	Bande (OH)	Bande (CH) de 1,0 μ	Bande (C = C)
Alcools					
1					
2	9 076 (t. f.) 9 132	9 235 (?)	9 630 (t. f.)	10 118	10 267 [10 500] (f.)
3	9 123 9 071	[9 323]	9 630 (f.)	10 125	10 450 (f.)
4	9 152 9 208	9 190 (f.)	9 629	10 162	10 267 (f.)
5	9 161 9 275	9 208	9 633	10 192	10 294 [10 480] (f.)
7	9 161 9 275	9 275	9 625	10 197	10 315 [10 500] (f.)
8	9 161 9 285	9 285	9 631	10 192	10 369
9	9 161 9 294	9 285	9 631	10 201	10 374
10	9 161 9 294	9 294	9 630	10 205	10 383
11	9 170 (t. f.) 9 297	9 294	9 630	10 229	10 378
12	9 170 (t. f.) 9 297	9 294	9 634	10 202	10 388
14	9 170 (t. f.) 9 300	9 297	9 623	10 207	10 388
			9 627	10 235	10 400
Aldehydes					
3	9 000 (t. f.) 9 063	[9 285]		10 117	[10 482]
4	9 106 9 180 (t. f.)	9 180 (t. f.)		10 174	10 304 (t. f.) [10 492]
5	9 116 9 199 (f.)	9 199 (f.)		10 192	10 314 (t. f.)
7	9 161 9 255	9 255		10 201	10 369
8	9 158 9 265	9 265		10 206	10 380
12	9 170 (?) 9 285	9 285		10 206 (f.)	10 396
Acides					

(iso) 4 8 (dans CCl ⁴) 12	9 150 9 155	9 057 (d.) 9 230 9 260	10 120 (7 à 20° C.) 10 119 (d.) 10 228 10 275	10 489 10 340 10 451
Carbures éthyléniques				
(1-2) 7 [12-3] 8	8 740 9 151	9 245 9 206	10 200 10 210	11 007 11 170 11 210 (t. f.)
(1-2) 10	8 740	9 288	10 218	11 016 11 174
(1-2) 12	8 735 (f.)	9 293	10 218 (f.)	11 007 11 182
(1-2) 14	8 760 (?)	9 305	10 238 (f.)	11 010 11 182
Chlorures				
3	8 980	9 049	10 158	10 276 (?)
4	9 040 (f.)	9 112	10 172	10 285
5	9 049	9 133	10 201	10 340
Bromures				
3	8 970	9 077	10 167	10 431
4	8 975	9 114	10 218	10 275
Iodures				
3	8 995	9 100	10 182	10 285
4	8 985	9 140	10 208	10 302
			[9 178]?	[10 489] [10 451]

Nota. — Les bandes soulignées sont intenses. f. = faible; t. f. = très faible; ? = douteuse; [] = bande d'origine mal déterminée; d. = double.
Les longueurs d'ondes sont exprimées en Å.

assez faible, se fond plus ou moins dans la bande (CH) de $1,2 \mu$. Par contre j'ai pu observer la bande (CH $\equiv$) de $0,87 \mu$ qui est assez nettement séparée de la bande (CH) de $0,9 \mu$. Pour tous les carbures éthyléniques l'intensité de cette bande (CH $\equiv$) est beaucoup plus faible que celle des dérivés benzéniques ce que l'on peut expliquer par la présence de trois doubles liaisons dans ces derniers. D'autre part, quand on monte dans la série homologue l'intensité des bandes (CH $\equiv$) décroît sensiblement.

γ) *Bande* (OH). — La bande (OH) à $9631 \text{ \AA}$ à peine visible pour l'alcool méthylique, devient un peu plus intense pour l'alcool éthylique et d'une intensité à peu près constante, bien que faible encore, pour les termes suivants, ce que nous essaierons d'expliquer p. 88.

b) Position des bandes. — α) *Bandes* (CH). — Lorsque l'on monte dans une série homologue, chacune des composantes des bandes de $0,9$ et 1μ se déplace vers les grandes longueurs d'onde.

C'est ce que montrent le tableau III et la figure 8 (courbes A et C) sur laquelle on a porté en abscisse la position des bandes, en ordonnée le poids moléculaire de l'alcool correspondant. On voit que les déplacements, particulièrement grands pour les premiers termes, diminuent très rapidement quand on s'élève dans la série, la courbe tendant vers une asymptote à partir de C^7 à C^8 ; les bandes de $0,9$ et 1μ présentent des allures très comparables.

Ainsi qu'il le montrera dans un prochain mémoire M. Lecomte a observé également un déplacement de $13,5$ à $13,9 \mu$ quand on passe du carbure en C^5 aux carbures plus élevés dans la série.

β) *Bande* (CH $\equiv$). — Autant que le permet d'en juger la faible intensité des bandes (CH $\equiv$) des termes en C^{12} et C^{14} , il semble que la bande (CH $\equiv$) ne se déplace pas quand on

monte dans la série homologue ; elle reste sensiblement à $8740 \text{ \AA}$.

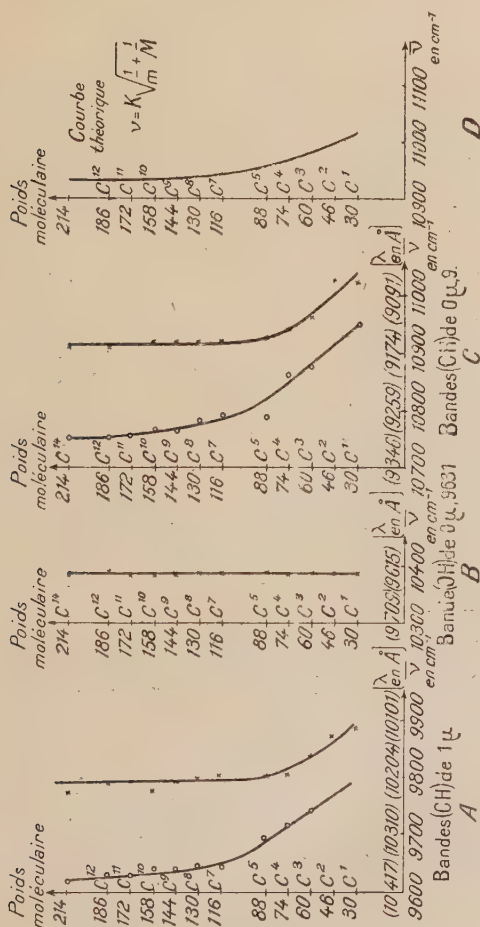


Fig. 8.

γ) Bande (OH). — Un fait distingue profondément la bande (OH) des bandes (CH) : Quel que soit le terme considéré dans la série homologue la bande OH est toujours à $9631 \text{ \AA}$,

aux erreurs d'expérience près (courbe B de la fig. 8) ; cela montre que l'oscillation du groupement OH est indépendante de la masse du reste de la molécule.

2. — Effet de l'isomérisie.

Nous allons étudier les différences dans la position et l'intensité des bandes pour des dérivés isomères de positions : Iso-mères à chaîne normale et à chaîne ramifiée, alcools isomères primaires, secondaires et tertiaires. On trouvera page 59 l'isomérisie o. m. p. des carbures benzéniques.

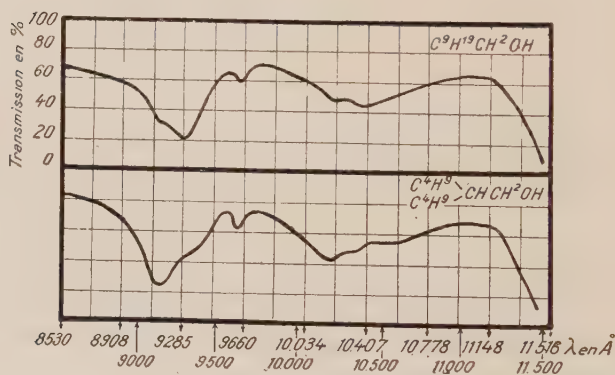


Fig. 9.

a) **Intensité des bandes.** — α) *Bandes CH.* — Un exemple typique de différence entre un composé linéaire et un composé ramifié est fourni par la figure 9 qui représente d'une part l'alcool décyclique linéaire ($C^9H^{19}CH^2OH$), d'autre part l'alcool décyclique ramifié $\left(\begin{smallmatrix} C^4H^9 \\ C^4H^9 \end{smallmatrix} \right) > CHCH^2OH$. On voit que pour chacune des bandes (CH) (0,9 et 1 μ) la composante de plus courte longueur d'onde est la plus faible dans le premier cas, la plus intense dans le second. L'absorption infra-

TABLEAU IV

Formule du corps	Bande (CH) de 0,9 μ	Bande (OH)	Bande (CH) de 1,0 μ
$\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{OH}$	9 123	9 629	10 162 10 267 (f.)
$\text{CH}^3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CHOH} \\ \diagdown \end{array}$	9 075 [9 434]	9 635	10 032 (?) 10 143 [10 483] (f.) [10 700] (t. f.)
$\text{CH}^3 \begin{array}{c} \text{H}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}^3 \end{array}$	9 152	9 653	10 192 10 294 [10 480] (f.)
$\text{CH}^3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CHCH}^2\text{OH} \\ \diagdown \end{array}$	9 120	9 625	10 172 10 265 (?) [10 500] (f.) [10 703] (t. f.)
$\text{CH}^3\text{CH}^2 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CHOH} \\ \diagdown \end{array}$	9 084	9 631	10 150 10 265 (f.) [10 570]
$\text{CH}^3 \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}^3 \end{array}$	9 000 (t. f.) 9 084	9 672	10 042 (f.) 10 135 [10 378] (t. f.) [10 625] (f.)
$\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{OH}$	9 161	9 625	10 197 10 315 [10 500] (f.)
$\text{CH}^3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CHCH}^2\text{CH}^2\text{OH} \\ \diagdown \end{array}$	9 120	9 625	10 180 [10 475] (?) [10 703] (t. f.)
$\text{CH}^3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CHCH}^2\text{CH}^2 \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CHOH} \\ \diagdown \end{array}$	9 110	9 636	10 189 10 292 (f.) [10 515] (?)
$\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{OH}$	9 161	9 631	10 201 10 374
$\text{CH}^3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CHCH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{OH} \\ \diagdown \end{array}$	9 122	9 633	10 164 10 340
$\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CHOH} \\ \diagdown \end{array}$	9 161	9 630	10 229 10 378
$\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{OH}$	9 143	9 626	10 192 10 323 (f.) [10 518]

rouge montre donc une différence considérable entre ces deux isomères; en dehors de l'intérêt analytique de cette remarque on l'utilisera dans l'interprétation des résultats (p. 42).

β) *Bande (OH)*. — La bande (OH) est relativement faible tant dans les alcools primaires $C^3H^7CH^2OH$ (alcool butylique n.) ou $\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix} \rangle CHCH^2OH$ (alcool isobutylique) que dans

un alcool secondaire $\begin{smallmatrix} CH^3CH^2 \\ CH^3 \end{smallmatrix} \rangle CHOH$ (alcool butylique

secondaire); par contre l'alcool tertiaire $\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix} \rangle C - OH$ (triméthylcarbinol) a une bande OH assez intense (et relativement fine).

b) Position des bandes. — α) *Bandes (CH)*. — D'une façon générale, comme le montre le tableau IV, pour le composé à chaîne normale les bandes (CH) des carbures saturés sont situées vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celles des composés à chaîne ramifiée. Comme il le montrera dans un prochain mémoire M. Lecomte a observé des faits semblables pour des bandes de longueur d'onde beaucoup plus grande.

β) *Bande (OH)*. — Dans les alcools primaires ($C^3H^7CH^2OH$, $\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix} \rangle CHCH^2OH$) ou secondaires ($\begin{smallmatrix} CH^3CH^2 \\ CH^3 \end{smallmatrix} \rangle CHOH$) la bande (OH) est voisine de $9\,631\text{ Å}$. Par contre la bande (OH) de l'alcool tertiaire ($\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix} \rangle C - OH$) est à $9\,672\text{ Å}$; nous essaierons d'interpréter page 82 ce déplacement.

3. — Interprétation des résultats expérimentaux.

Nous allons interpréter séparément les variations dans l'intensité et la position des bandes :

a) **Intensité des bandes** (bandes (CH) et (CH=)). — 1° *Intensité comparée des composantes des bandes*, — L'existence de plusieurs composantes pour chacune des bandes (CH) ou (CH=) peut s'interpréter de plusieurs façons :

I. On peut voir dans ces composantes les branches P et R de la bande provenant de la rotation de la molécule (6) : ce seraient les mêmes composantes que l'on observe dans les vapeurs.

On remarquera que cette hypothèse explique difficilement les variations d'intensité des deux composantes quand on monte dans une série homologue (p. 32). D'autre part nous avons vu (fig. 8, courbes A et C) que les deux composantes de chaque bande (CH) vont en s'écartant quand on monte dans la série homologue. Or l'étude des vapeurs indique que la séparation des composantes P et R pour une molécule diatomique est donnée par la formule :

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2\mathfrak{J}}$$

(h constante de Planck, $\mathfrak{J}$ moment d'inertie de la molécule autour d'un axe perpendiculaire à la ligne joignant les noyaux). En considérant alors, en première approximation, les molécules organiques comme tournant autour d'un axe perpendiculaire à la direction moyenne de la chaîne (axe passant par le centre de gravité de la molécule par exemple), l'allongement de la molécule doit correspondre à un accroissement du moment d'inertie $\mathfrak{J}$. Donc la séparation $\Delta\nu \propto \frac{h}{4\pi^2\mathfrak{J}}$, devrait décroître quand on monte dans

une série homologue, ce qui est contraire à l'expérience et conduit à rejeter l'hypothèse de départ.

II. Rappelons l'hypothèse d'Ellis (21) : « Les bandes d'absorption, du moins dans quelques exemples, proviennent de deux types différents de liaison CH associés à un même atome de carbone », hypothèse liée à celle de l'anisotropie de l'atome de carbone.

III. Une autre interprétation consiste à admettre qu'il existe une composante caractéristique de CH^3 , une de CH^2 , une autre de CH par exemple. Cette hypothèse que m'a indiquée M. Lecomte se rapproche de celle de Brackett (10). On s'explique ainsi que l'on observe dans certains cas trois composantes au lieu de deux; on explique également la différence d'aspect du spectre de l'alcool éthylique de celui des termes suivants (il y aurait une bande caractéristique de C^2H^3).

Supposons d'autre part que la bande de plus courte longueur d'onde corresponde à CH^3 et celle de plus grande longueur d'onde à CH^2 . On conçoit que pour les premiers termes de la série homologue l'effet de CH^3 l'emporte et que l'on observe surtout la composante de courte longueur d'onde (CH^3); quand la chaîne s'allonge la composante de grande longueur d'onde (CH^2) devient de plus en plus importante (courbes A à K des fig. 6 et 7).

On interprète également ainsi l'effet d'isométrie des alcools en C^{10} (p. 38). Dans l'alcool à chaîne linéaire, l'effet de CH^2 l'emporte, mais celui de CH^3 prédomine dans l'alcool à chaîne ramifiée, ce qui implique bien que la bande de plus grande longueur d'onde soit la plus intense dans le premier cas et vice-versa (fig. 9).

Cette interprétation explique donc un certain nombre de faits expérimentaux. Toutefois, remarquons que le benzène présente deux composantes bien qu'il contienne uniquement des groupements CH; comme M. Cotton me l'a suggéré on pourrait peut-être expliquer ce fait en admettant que l'une

des bandes provient de la vibration de H par rapport à C *dans le plan* du noyau benzénique, l'autre bande provenant d'une vibration *perpendiculaire à ce plan*.

2⁰ *Intensité totale des bandes.* — Après avoir comparé les intensités relatives des deux composantes étudiées leur intensité totale : des considérations théoriques ont conduit V. Henri (42) à considérer les variations d'intensité de la bande (CH) de 3,4 μ dans une série homologue : selon sa théorie l'intensité des bandes devrait croître avec la longueur de la chaîne.

La comparaison des bandes (CH) (0,9 et 1 μ) dans la série homologue semble confirmer ces vues, assez grossièrement d'ailleurs. Il est certain que l'existence de plusieurs composantes altère la valeur que l'on donne pour l'intensité de la bande.

b) *Position des bandes.* — 1) *Déplacements dans une série homologue* (bandes (CH)). L'existence de déplacements des bandes (CH) dans une série homologue avait été controversée (55)-(36 p. 211); les progrès de la technique ont permis de préciser ce point d'une façon certaine (25) (39). Ces déplacements auraient d'ailleurs pu être prévus théoriquement. On sait en effet que la fréquence de l'oscillation harmonique (CH par exemple) est représentée par la formule :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\omega^2}{\mu}}$$

(ω^2 constante élastique de la liaison CH et μ masse réduite

$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$, m étant la masse de l'atome d'hydrogène, M la masse du reste de la molécule). On a donc :

$$\nu = K \sqrt{\frac{m + M}{mM}}.$$

On voit que si M croît, ν doit décroître ce qui est conforme aux courbes expérimentales A et C de la figure 8. De plus on

remarquera que si M croît suffisamment, ν croît beaucoup moins vite. La courbe théorique D (fig. 8) est comparable aux courbes expérimentales malgré l'aspect sommaire de la théorie.

§) *Bandes harmoniques et anharmoniques ; bandes de combinaison.*

J'introduirai ici quelques remarques sur la classification en harmoniques des bandes de vibration : Nous avons déjà rappelé que les fréquences des bandes infrarouges se classent approximativement suivant des multiples entiers successifs d'une fréquence fondamentale. On considère que les bandes (OH) par exemple, résultent d'une oscillation harmonique de H par rapport à O ; l'équation du déplacement $mx'' + k^2x = 0$ fournit une fréquence ν_0 , correspondant à la bande *fondamentale* dont les *harmoniques* successifs seront $\nu = n\nu_0$ ($n = 1, 2, 3$). Un excellent exemple de série presque exactement harmonique est fourni par l'eau. On a trouvé expérimentalement entre $6,08 \mu$ et $0,75 \mu$ les 7 harmoniques de la bande fondamentale de $6,08 \mu$ (22). Il me semble d'ailleurs possible de faire une classification semblable, mais plus grossière pour la bande (OH) des alcools.

Par contre, il est des cas où l'on doit représenter l'oscillation par une formule du type anharmonique $mx'' + bx' + k^2x = 0$ équation qui conduit à une distribution des bandes suivant la loi $\nu = n\nu_0(1 - n\alpha)$, α étant une petite constante. Cette formule explique quantitativement que les « harmoniques » ne sont pas tout à fait des multiples entiers de la fréquence fondamentale mais qu'ils vont en se rapprochant quand n augmente. On a appliqué avec succès cette formule aux bandes (CH $\Rightarrow$) du benzène.

Mais ces formules qu'Ellis a employé dans un nombre

important de cas ne représentent pas toujours bien l'expérience, et c'est ainsi que la classification des bandes (CH) de $0,9$ et $1,0 \mu$ est encore sujette à discussion ⁽¹⁾; par contre, il semble bien que la bande de $1,2 \mu$ corresponde à l'harmonique immédiatement supérieur à celui qui est représenté par la bande de $0,9 \mu$ comme l'indique la classification suivante d'Ellis.

TABLEAU V ⁽²⁾

Numéro de l'harmonique	0	1	2	3	4	5	6
λ en μ (hexane).	$\left. \begin{array}{l} 3,48 \\ 3,39 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,76 \\ 1,73 \end{array} \right\}$	$1,195$	$0,92$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,760 \\ 0,744 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,649 \\ 0,635 \end{array} \right\}$	$0,558$
λ en μ (benzène)	$3,27$	$1,68$	$1,1409$	$0,8744$	$0,713$	$0,607$	$0,532$

Comme le montre la comparaison de la deuxième et de la troisième ligne, la classification des bandes de l'hexane est parallèle à celle des bandes du benzène et montre par rapport à celle-ci des déplacements systématiques vers les grandes longueurs d'onde.

Enfin je rappelle qu'Ellis a classé un certain nombre de bandes (bandes de combinaison) en ajoutant diverses fréquences fondamentales ou harmoniques ($\nu_1 + \nu_2$ ou $\nu_1 + 2\nu_2$, etc...) et j'insiste sur ce point que la classification des bandes infrarouges est loin d'être terminée.

⁽¹⁾ Il est d'ailleurs probable que ces bandes de $0,9$ et $1,0 \mu$ font partie de deux séries différentes; notons à ce propos que le benzène présente une bande très faible vers $1,0 \mu$ qui semble correspondre à la bande nettement plus intense de $1,0 \mu$ des carbures saturés.

⁽²⁾ Les tableaux VI, VII, VIII sont supprimés.

CHAPITRE III

Effet des doubles liaisons. Effet de substitutions.

1^o) Effet des doubles liaisons.

Nous allons étudier l'effet de l'introduction de doubles liaisons dans la molécule sur la position des bandes (CH) ou (OH); cela nous conduit tout d'abord à décrire dans le détail les bandes d'absorption des dérivés éthyléniques et benzéniques.

a) **Bandes d'absorption des dérivés éthyléniques et benzéniques.** — Les dérivés éthyléniques ne semblent pas avoir été étudiés dans le proche infrarouge et on n'a étudié qu'un petit nombre de dérivés benzéniques; j'ai donc été amené à étudier une dizaine des premiers et une trentaine des seconds. Le tableau IX montre, avec leur origine probable, la position des bandes d'absorption de quelques-uns de ces corps.

1^o *Bandes (CH).* — On remarquera par exemple sur le tableau IX que l'éthylbenzène présente des bandes (CH) vers 0,9, 1,0, et 1,2 μ , comme l'alcool éthylique par exemple, bandes provenant du groupement C^2H^5 et non du noyau benzénique.

2^o *Bandes (CH=).* — Mais il faut surtout noter qu'à l'introduction de doubles liaisons dans la molécule correspond l'apparition de bandes à 0,87 et 1,14 μ environ (tant pour les dérivés benzéniques que pour les dérivés éthyléniques; cela confirme l'hypothèse faite par les chimistes de l'identité

de la nature des doubles liaisons éthyléniques et benzéniques puisque les bandes se retrouvent dans la même région

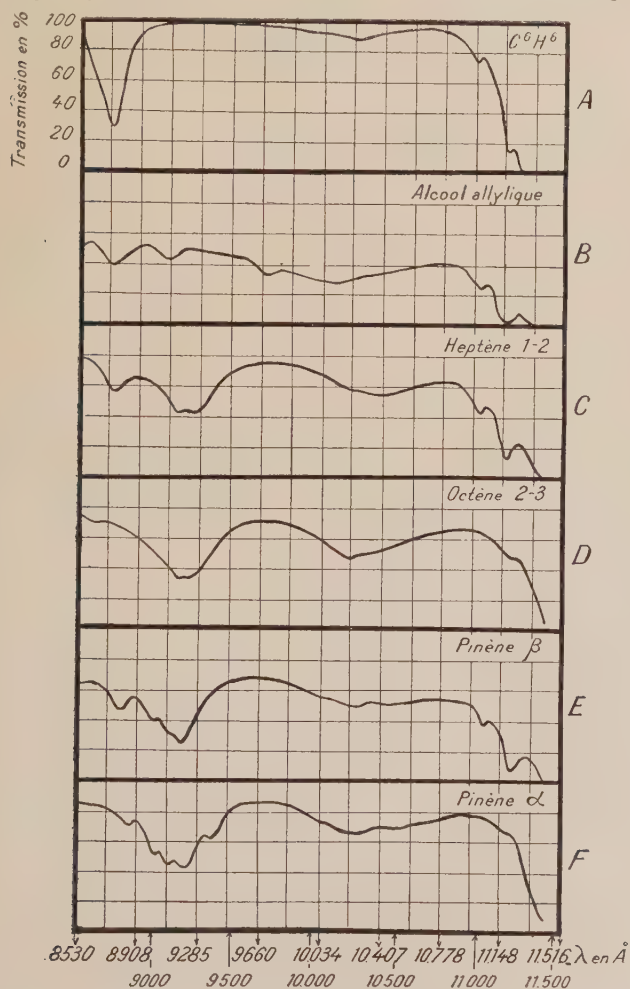


Fig. 10.

dans les deux cas). Soulignons que ces bandes ($\text{CH} =$) semblent être les mêmes que celles de 0,9 et 1,2 μ (CH) mais

TABLEAU IX

Nom du corps	(CH=)	(CH)	(OH)	(CH)	(NH ²)	(C=C)	(CH=)
<i>Ethyléniques.</i>							
Perehloréthylène . . .						{ 11 201 11 339	
Trichloréthylène . . .	8 593			{ 9 883 (f.) 10 014 (f.)		{ 11 007 (t. f.) 11 197 11 335	
Octène- <i>n</i> -2.3 . . .	8 670 (?)	{ 9 150 9 206		{ 10 210 10 312		{ 11 210 (t. f.) 11 016	{ 11 532 (?) 11 422
Décène- <i>n</i> -1.2 . . .	8 740 (f.)	{ 9 163 (f.) 9 288		{ 10 218 10 405		{ 11 174 10 991	{ 11 473 11 300
Alcool allylique . . .	8 726	9 076	9 683	10 143		{ 11 159 11 172 (t. f.)	{ 11 468 11 400 (?)
Pinène α (D) . . .	8 858 (f.)	{ 9 005 9 094 9 198 9 367		{ 10 050 (f.) 10 332 (d.) 10 479 (f.) 10 720 (f.)		{ 11 172 (t. f.) 11 586	
Pinène β (G) . . .	8 800	{ 9 000 (f.) 9 094 (f.) 9 185		{ 10 069 (f.) 10 265 10 425 (f.) 10 720 (?)		{ 11 034 11 202	{ 11 494
<i>Benzéniques monosubstitués.</i>							
Benzène . . .	8 737			10 235 (?)		{ 10 974 (t. f.) 11 172 (t. f.)	{ 11 380 11 463
Toluène . . .	8 760	9 116 (d.)		{ 10 014 10 190		{ 11 007 (?) 11 416	{ 11 477 11 422
Éthylbenzène . . .	8 770	9 123 [9 348]		{ 10 032 (f.) 10 190		{ 11 472 11 404	{ 11 472 11 455
Aniline . . .	8 750			10 003 (f.)	10 292		
Iodobenzène . . .	8 712			10 181 (f.)			

Benzéniques disubstitués.				
Aldéhyde benzoïque. . .	8 688		10 218 (f.)	{ 11 330 11 367 (d.)
<i>Benzéniques disubstitués.</i>				
o-xylène.	8 760	{ 9 060 9 188	{ 10 027 10 147 10 032 10 182	{ 11 431 11 473
m-xylène.	8 786	9 121 (d.)	10 022 10 182	11 492 (d.)
p-xylène.	8 802	{ 9 094 9 170	10 032 10 190 10 032 10 182	11 505 (d.)
cymène.	8 801	9 132 (d.)	{ 10 041 10 197 [10 238] ? 10 041 10 197 [10 312] ?	11 500 (d.)
Pseudocumène.	8 796	{ 9 075 9 188	10 032 10 182	{ 11 496 11 542
Mesitylène.	8 855	9 131 (d.)	{ 10 041 10 197 [10 312] ?	{ 11 542 11 579
<i>Benzéniques à chaîne latérale.</i>				
o-dichlorobenzène . . .	8 670		10 540 (?)	
o-chlorotoluène . . .	8 707	{ 9 037 9 151	10 032 10 145	{ 11 330 11 366
p-chlorotoluène . . .	8 717	{ 9 060 9 141	10 032 10 162	{ 11 385 11 404 (d.)
<i>Benzéniques à chaîne latérale.</i>				
Alcool benzylique . . .	8 735	9 300 (d.)	9 778	11 422 (d.)
Chlorure de benzyle . .	8 737	8 953 (f.)	10 200 (f.) 10 358 (f.)	{ 11 402 11 448
Méthylbenzylcarbinol .	8 741	9 049	10 145 (f.)	non étudié
Alcool phényléthylque. .	8 741	9 208 9 426 (f.)	10 267 (d.)	non étudié

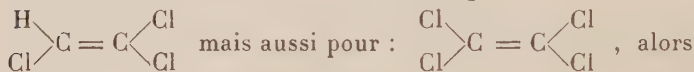
Nota. — (d.) = bande large, peut-être double; (f.) = bande faible; (t. f.) = bande très faible; (?) = bande douteuse.

déplacées vers les courtes longueurs d'onde. La bande (CH =) de $0,87 \mu$ n'a été étudiée par Barnes et Fulweiler que pour quelques dérivés benzéniques (benzène, toluène, xylène, cymène, mésitylène) et ils n'ont signalé la bande de $1,14 \mu$ que pour le benzène ; le tableau IX étend donc leurs recherches ; les résultats communs sont en excellent accord.

Si la bande de $0,87 \mu$ m'a parue simple, j'ai dédoublé par contre la bande de $1,14 \mu$ pour un certain nombre de dérivés (tableau IX et fig. 5).

3° Bandes (C = C). — I) On n'avait pas encore signalé les bandes de $1,09$ et $1,11 \mu$ qui sont particulièrement intenses pour les dérivés éthyléniques ; bien que très faibles, ces bandes n'en existent pas moins dans le benzène et quelques-uns de ses dérivés (fig. 5).

Ces bandes se trouvent non seulement pour :



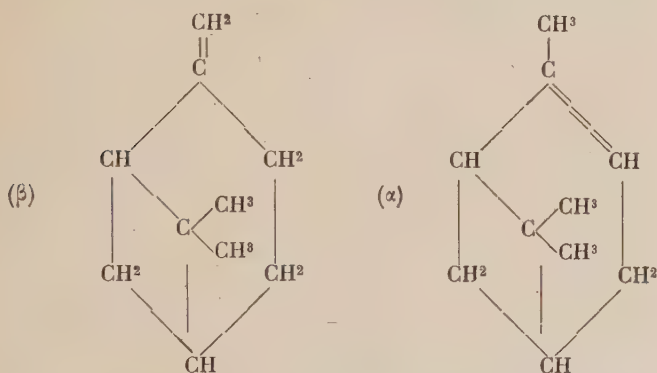
que pour ce dernier corps les bandes (CH =) ont disparu, ce qui est normal puisque ce corps ne renferme plus d'atome d'hydrogène dans la molécule.

Cette observation conduit donc (bien que la place de ces bandes de $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ ou : $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ ne soit pas tout à fait la même que dans l'alcool allylique par exemple) à considérer ces bandes à $1,09$ et $1,11 \mu$ comme provenant de l'oscillation (C = C).

II) Les bandes (C = C) renseignent sur la position de la double liaison dans la molécule :

Considérons dans la figure 10 l'heptène 1-2 ($\text{CH}^2 = \text{CH}(\text{CH}^2)^3\text{CH}^3$) (courbe C) et l'octène 2-3 ($\text{CH}^3\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}^2)^3\text{CH}^3$) (courbe D) ; les bandes (C = C) sont très intenses dans le premier, à peine visibles dans le second ce qui correspond bien au fait que la double liaison est mieux masquée à l'intérieur de la molécule dans le composé 2-3

que dans le composé 1-2, comme l'indiquent les chimistes. C'est ce qui se passe également pour l'alcool allylique et le benzène (courbes B et A). Les courbes E et F de la même figure fournissent un autre exemple de cette discrimination que permettent les bandes ($C = C$) : On sait que les chimistes attribuent au pinène β la formule (β) et au pinène α la formule (α). Or les spectres infrarouges montrent bien cette



différence puisque, tout comme dans les exemples vus plus haut, les bandes ($C = C$) du pinène β (où la double liaison n'est pas dissimulée dans le noyau) sont particulièrement nettes alors que le pinène α (où la double liaison est dissimulée, un peu comme dans le benzène) ne montre qu'un léger point d'inflexion de la courbe d'absorption.

Remarque. — Notons à ce propos que pour le pinène α , l'octène 2-3, le benzène, la bande ($CH =$) de $1,14 \mu$ est très intense alors que les bandes de $1,09$ et $1,11 \mu$ sont extrêmement faibles ; c'est une raison de plus pour considérer que ces bandes de $1,09$ et $1,11 \mu$ sont bien des bandes ($C = C$) et non ($CH =$).

4° Bande (OH). — Rappelons que la bande (OH) de l'alcool butylique, alcool saturé, est à 9631 Å ; pour l'alcool allylique $CH^2 = CHCH^2OH$ (une double liaison) elle est à

9683 Å et pour l'alcool benzylique $C^6H^5CH^2OH$ (trois doubles liaisons) elle est à 9778 Å ; ces déplacements sur lesquels nous reviendrons à plusieurs reprises *proviennent donc de la double liaison*.

5° *Autres bandes*. — I. On notera dans le tableau IX l'existence d'une bande voisine de 1,06 μ pour un grand nombre de composés (bande de combinaison ?).

II. Une bande très faible, mais dont l'existence n'en est pas moins sûre, étant donnée la pureté des corps, existe au voisinage de 1,014 μ dans les composés benzéniques (CH ?).

b) *Effet des doubles liaisons sur les oscillations CH et OH*. — L'expérience montre (pp. 45 et 48) que les bandes harmoniques (CH) qui se trouvent à 0,9 et 1,2 μ environ dans les dérivés saturés se trouvent à 0,87 et 1,14 μ environ dans les dérivés éthyléniques ou benzéniques ; de même la bande fondamentale située à 3,4 μ dans les dérivés saturés, est à 3,25 μ dans les benzéniques (4) ; (Bonino a déjà souligné ce fait (8)). Donc pour la fondamentale, comme pour les harmoniques, il y a *un déplacement de la bande (CH) vers les courtes longueurs d'onde quand on introduit des doubles liaisons dans la molécule* (Voir tableau p. 45).

Rapprochons de ces observations la suivante : la bande (OH) se trouve à 9631 Å dans un alcool saturé, à 9683 Å dans l'alcool allylique et 9778 Å dans l'alcool benzylique (1). *Il y a donc ici un déplacement de la bande (OH) vers les grandes longueurs d'onde quand on introduit des doubles liaisons dans la molécule*.

Dans les deux cas il semble que l'oscillation (CH) ou (OH) est perturbée par le champ de force particulièrement

(1) Il faut noter que le déplacement pour l'alcool benzylique (3 doubles liaisons) est à peu près le triple de celui de l'alcool allylique (1 double liaison) : $147 \text{ Å} \approx 3 \times 52 \text{ Å}$.

grand que symbolise la double liaison ; suivant le signe de la charge électrique du groupement perturbé le déplacement aurait lieu vers les courtes ou vers les grandes longueurs d'onde. En anticipant un peu précisons qu'il semble toutefois exister une légère différence entre la nature de l'action exercée par les doubles liaisons sur les oscillations (CH) ou (OH). Dans le premier cas (CH) ce serait les *doubles liaisons de la molécule même* où se trouve le groupement CH qui

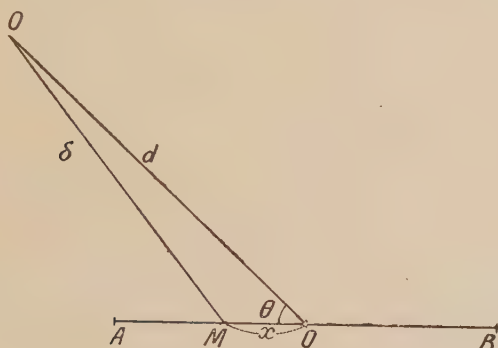


Fig. 11.

interviendraient (la dilution ou l'élévation de température n'affectent pas les bandes (CH =)); par contre l'étude des effets de la dilution et de la température (pp. 68 et 64) semble montrer que ce sont surtout *les doubles liaisons des molécules avoisinantes* qui agissent sur le groupement OH, à la faveur des associations moléculaires.

On pourrait peut-être préciser de la façon suivante le mécanisme de ces déplacements :

Considérons l'oscillateur de masse m de charge q , placé en M et qui oscille entre A et B.

Si la molécule ne renferme pas de double liaison, l'oscillation supposée harmonique a pour équation :

$$mx'' = -k^2x \quad (1)$$

ce qui fournit la fréquence :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k^2}{m}} \quad (2)$$

Lorsque l'on introduit une double liaison dans la molécule on pourrait admettre que cela corresponde à l'introduction d'une charge Q placée à la distance δ de M et d de O . Cette charge créerait en M un champ qui produirait une force $F(x)$ qui agirait sur l'oscillateur; de telle sorte que l'équation de l'oscillation deviendrait :

$$mx'' = -k^2x + F(x). \quad (3)$$

Calculons cette force $F(x)$. Le champ créé en M par Q est :

$$h = \frac{Q}{\delta^2} = \frac{Q}{d^2 + x^2 - 2dx \cos \theta}.$$

Nous allons négliger dans ce qui suit les termes en x^2 par rapport aux termes en x ; cela est d'autant plus justifié que les x amplitudes maxima x_0 des oscillations sont de l'ordre de $\frac{1}{100}$ d'Å alors que les distances d entre les groupements sont de l'ordre de 1 à 2 Å. On aura donc :

$$h = \frac{Q}{d^2 - 2dx \cos \theta} \approx \frac{Q}{d^2} \left(1 + \frac{2 \cos \theta}{d} x \right)$$

(en développant en série et se limitant aux termes en x).

Par suite, la force agissant sur l'oscillateur de charge q est :

$$f = \frac{qQ}{d^2} + \frac{2qQ \cos \theta}{d^3} x.$$

Dans le cas de l'oscillation CH où, comme nous l'avons vu, intervient seule la double liaison de la molécule, on a :

$$f = F(x) = \frac{qQ}{d^2} + \frac{2qQ \cos \theta}{d^3} x,$$

donc l'équation de l'oscillation serait :

$$\text{Oscillation CH : } \underline{mx'' = -k^2x + \left(\frac{2qQ \cos \theta}{d^3} \right) x + \frac{qQ}{d^2}} . \quad (4)$$

Dans le cas de l'oscillation OH on devrait étendre le calcul à toutes les doubles liaisons des molécules avoisinantes (v. p. 85); en supposant schématiquement que ces n doubles liaisons correspondent à n charges Q réparties sur une sphère de centre O et de rayon d :

$$F(x) = \sum_1^n f.$$

Donc :

$$F(x) = \sum_1^n \frac{qQ}{d^2} + \sum_1^n \frac{2qQ}{d^3} \cos \theta x = \frac{nqQ}{d^2} + \frac{2qnQ}{d^3} \sum_1^n \cos \theta x.$$

On trouverait donc pour équation de l'oscillation :

Oscillation OH :

$$\underline{mx'' = -k^2x + \left(\frac{2qnQ}{d^3} \sum_1^n \cos \theta \right) x + \frac{nqQ}{d^2}} . \quad (5)$$

Par suite, tant pour OH que pour CH, la fréquence d'oscillation, au lieu d'être :

$$\underline{\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k^2}{m}}} \quad (2)$$

deviendrait de la forme :

$$\underline{\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k^2 \pm An}{m}}} , \quad (6)$$

les déplacements ayant lieu vers les grandes fréquences (CH) ou vers les courtes fréquences (OH) suivant le signe de la charge de l'oscillateur.

Je n'entrerais pas davantage dans ces calculs d'un caractère bien simpliste par rapport à la complexité des phénomènes étudiés; j'ai simplement voulu préciser l'action des forces électriques (dues ici aux doubles liaisons) sur les oscillations interatomiques et souligner qu'il n'existe pas uniquement des *effets de masse* (comme l'indique par exemple Kohlrausch (35) pour l'effet Raman) mais également des *effets de charge électrique*. D'ailleurs le genre de calcul ci-dessus *pourrait se généraliser au cas d'autres forces électriques que les forces de double liaison, par exemple à celles que nous rencontrerons* page 62 (forces provenant de groupements substitués) ou page 81 (forces d'association moléculaire).

On trouvera d'autre part des calculs semblables à propos de l'effet Raman dans un mémoire de Kastler (34).

Nous préciserons davantage les effets des doubles liaisons sur la position des bandes infra-rouges à propos des effets de la dilution et de la température (pp. 68 et 64).

2°. — Effets des substitutions.

Proposons-nous maintenant de considérer un certain radical R, d'y accoler divers groupements CH^3 , NH^2 , Cl , NO^2 ,... et d'étudier les modifications qu'apportent ces groupements aux diverses bandes propres au radical.

Si le radical R est aliphatique, bien que les bandes (CH) soient à des places différentes suivant la substitution effectuée, la largeur ou l'imprécision des bandes rend incertaine toute conclusion. On trouvera quelques-unes des positions de ces bandes dans le tableau III, p. 34.

Par contre, ces recherches se sont montrées particulièrement fécondes pour les substitutions effectuées sur le noyau benzénique: c'est que dans ce cas les bandes (CH $\equiv$) sont bien définies et de faibles variations dans leur position sont assez faciles à déceler.

a) **Résultats expérimentaux.** — Nous avons donné p. 48 un tableau des bandes d'un certain nombre de dérivés benzéniques dont les bandes ($\text{CH} \equiv$) se trouvent respectivement à 0,87 et 1,14 μ environ. L'examen de ce tableau nous permet donc d'étudier l'effet de substitutions sur les bandes ($\text{CH} \equiv$) en comparant la position des bandes dans les divers dérivés (1). On voit aussitôt que certains groupements amènent un déplacement des bandes ($\text{CH} \equiv$) vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux bandes du benzène, d'autres produisent un déplacement vers les courtes longueurs d'onde.

TABLEAU X

Nom du corps	$\delta\lambda$ ($\text{\AA}$) Bande 0 μ 87	$\delta\lambda$ ($\text{\AA}$) Bande 1 μ 14	Signe de la sub- stitution	Moment électrique
<i>Dérivés monosubstitués.</i>				
Nitrobenzène . . .	— 96	— 115	—	3,9 $\cdot 10^{-18}$
Aldéhyde benzoïque .	— 49	— 55	—	2,7 »
Chlorobenzène . . .	— 59	— 60	—	1,52 »
Bromobenzène . . .	— 39	— 46	—	1,5 »
Iodobenzène . . .	— 25	— 13	—	1,2 »
Benzène	0	0		0 »
Toluène	+ 23	+ 28	+	0,4 »
Ethylbenzène . . .	+ 33	+ 28	+	0,5 »
Aniline	+ 13	+ 5	+	1,56 »
<i>Dérivés disubstitués.</i>				
o-Dichlorobenzène .	— 67	— 68	— —	2,25 »
o-Chlorotoluène . .	— 30	— 37	— +	1,39 »
p-Chlorotoluène . .	— 20	— 18	— +	1,74 »
Benzène	0	0		0 »
o-Xylène	+ 23	+ 33	+ +	0,5 »
m-Xylène	+ 49	+ 70	+ +	0,4 »
p-Xylène	+ 65	+ 83	+ +	0 »
Cymène	+ 64	+ 78	+ +	
Pseudocumène . . .	+ 59	+ 98	+ + +	
Mésitylène	+ 118	+ 138	+ + +	0 »

(1) La plupart des bandes de 1,14 μ ayant été dédoublées, dans ce qui suit on a pris pour leur longueur d'onde le milieu approximatif de l'intervalle entre les deux composantes.

C'est ce résultat que précisent le tableau X et les figures 12 et 13.

Dérivés monosubstitués. — Le tableau X et la figure 12 montrent que la substitution d'un H par un groupement CH_3 , C^2H_5 ... ou NH^2 amène un déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde, la substitution par un groupe-

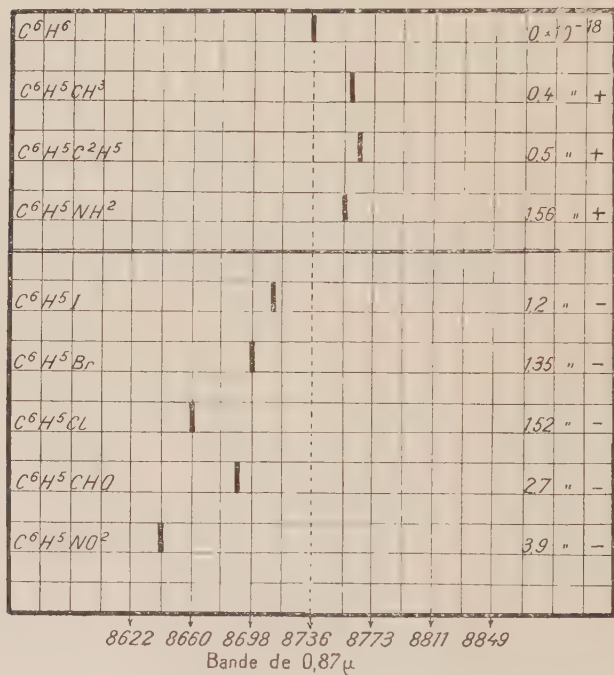


Fig. 12.

ment I, Cl, Br, CHO, NO^2 ... un déplacement vers les courtes longueurs d'onde; le nitrobenzène montre les plus grands déplacements négatifs observés (Dans ce qui va suivre j'appellerai déplacement positif tout déplacement vers les grandes longueurs d'onde et déplacement négatif tout déplacement vers les courtes longueurs d'onde).

Dérivés disubstitués. — Les dérivés disubstitués fournissent des résultats semblables : la substitution de deux ou trois groupements CH^3 amène encore un déplacement vers les grandes longueurs d'onde ; on notera que pour les xylènes la grandeur des déplacements croît dans l'ordre o/m/p. De même le déplacement croît du cymène au pseudocumène

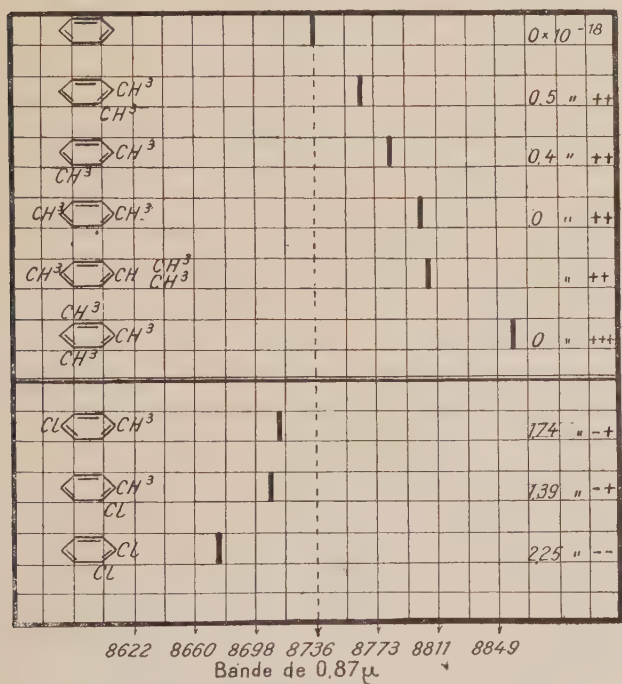


Fig. 13.

et au mésitylène, ce dernier montrant les plus grands déplacements positifs observés.

L'O. dichlorobenzène montre un déplacement vers les courtes longueurs d'onde supérieur au monochlorobenzène.

Si l'on substitue à la fois un groupement CH^3 (qui, seul, déplacerait les bandes $(\text{CH} =)$ vers les grandes longueurs

d'onde) et un groupement Cl (qui seul, produirait l'effet inverse) le déplacement résultant (o. et p. chlorotoluène) est négatif. On notera sur le tableau X le bon accord des nombres fournis par les deux bandes de 0,87 et 1,14 μ ; étant donné que l'on observe pour 1,14 μ les deux composantes de la bande (CH $\Rightarrow$) cet accord fait donc rejeter l'hypothèse suivante : les déplacements négatifs de la bande seraient dus à l'une des composantes et les déplacements positifs à l'autre composante.

b) Interprétation des résultats expérimentaux : infrarouge et moments électriques. — Signalons maintenant l'intérêt théorique de ces observations : Barnes et Fulweiler ont déjà observé une différence dans la position de la bande de 0,87 μ dans quelques dérivés du benzène. Ils en ont déduit que l'effet observé était un effet de *masse*, ce qui est sûrement erroné puisque, suivant les groupements substitués, on observe un déplacement soit vers les grandes, soit vers les courtes longueurs d'onde; cette erreur provient de ce que ces auteurs ont étudié uniquement des dérivés du benzène pouvant présenter un déplacement positif.

On peut donner des déplacements observés ici, tant vers les grandes que vers les courtes longueurs d'onde, l'interprétation suivante : On sait* par l'étude des moments électriques (51) *que les groupements* CH³, C²H⁵, NH² *sont électropositifs* par rapport au noyau benzénique, par contre I, Cl, Br, . . . , NO² *sont électronégatifs* par rapport à ce noyau. Or ce sont justement les premiers groupements qui amènent *tous* des déplacements infrarouges vers les grandes longueurs d'onde, alors que *tous* les seconds produisent un déplacement vers les courtes longueurs d'onde.

Il semble donc que l'étude des *spectres infrarouges*, comme celle des *moments électriques* indique le signe de la charge électrique du groupement attaché au noyau benzénique, ce qui ne paraît pas avoir été signalé. Cette interpré-

tation semble confirmée par les intéressants résultats de Bowling Barnes sur les bandes voisines de $3\ \mu$ du benzène et de ses dérivés.

La liaison entre infrarouge et moments électriques semble non seulement qualitative mais grossièrement quantitative, dans certains cas : Dans le tableau X on a porté la valeur du moment électrique des molécules à côté des déplacements. On remarque que le moment de $C^6H^5CH^3$ ($0,4 \times 10^{-18}$ ues) est plus petit que celui de $C^6H^5C^2H^5$ ($0,5 \times 10^{-18}$ ues) ce qui correspond au sens des déplacements positifs. De même C^6H^5I , C^6H^5Br , C^6H^5Cl présentent des déplacements dans le sens des moments électriques : 1,2 ; 1,35 ; $1,52 \times 10^{-18}$ ues : De même $C^6H^5NO^2$ dont le moment électrique est des plus grands ($3,9 \times 10^{-18}$) montre le plus grand déplacement négatif observé : $-96\ \bar{A}$.

Il y a toutefois plusieurs exceptions : Ainsi $C^6H^5NH^2$ ou C^6H^5CHO montrent des déplacements inférieurs à ce que laisserait prévoir la valeur du moment électrique. De même les dérivés disubstitués présentent des désaccords évidents entre les grandeurs des déplacements I. R. et celles des moments électriques. Les o. m. p. xylènes montrent les déplacements 23, 49 et $65\ \bar{A}$, alors que leurs moments sont 0,5 ; 0,4 et 0×10^{-18} ues. Mais ces anomalies apparentes sont explicables : Il existe une différence essentielle entre les indications fournies par les moments électriques et celles fournies par l'I. R. On sait que les premiers manifestent *hors de la molécule les charges électriques que celle-ci renferme*. Par contre les déplacements I. R. s'observent sur des groupements, des *sondes* pourrait-on dire, situés à l'intérieur de la molécule ; par conséquent ces déplacements sont la manifestation *au sein même de la molécule des charges électriques qu'elle renferme*. Par suite le p. xylène ou le mésitylène peuvent avoir une répartition symétrique des charges telle que le moment électrique soit nul et que cepen-

dant les déplacements I. R. soient fort grands, la symétrie pouvant agir loin de la molécule mais non dans son sein.

Par ailleurs, il convient d'attirer l'attention sur ce que les déplacements observés ici sont relatifs aux bandes ($\text{CH} =$). Il y a donc pour ces bandes *deux effets superposés*. D'une part un *gros effet* dû à la charge électrique de la double liaison et qui amène un déplacement de la bande de 0,9 ou 1,2 μ à 0,87 ou 1,14 μ : c'est l'effet vu p. 52 ; d'autre part un *petit effet* dû aux charges électriques des *groupements substitués* qui déplace à nouveau, soit vers les grandes, soit

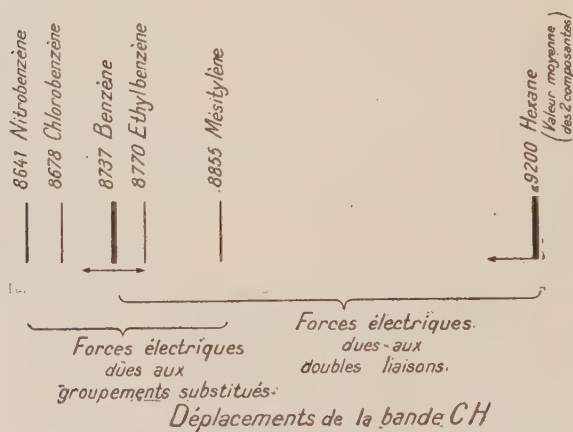


Fig. 14.

vers les courtes longueurs d'onde, mais légèrement, ces bandes de 0,87 ou 1,14 μ : c'est l'effet que nous étudions actuellement.

Cette remarque est schématisée dans la figure 14.

Faisons les remarques suivantes quant à l'interprétation mathématique de ces observations :

I. — Suivant la mécanique classique on pourrait peut-être dans ce cas reprendre un calcul semblable à celui développé

pour l'effet de la charge électrique des doubles liaisons (p. 52) mais en utilisant cette fois l'équation plus complète :

$$mx'' = -k^2x + F_1(x) + F_2(x)$$

où $F_1(x)$ correspondrait aux forces électriques dues à la double liaison (gros effet) et $F_2(x)$, plus faible que $F_1(x)$, serait dû aux forces électriques provenant des groupements substitués (petit effet).

II. — On peut adapter également les calculs de Kastler (34).

III. — D'autre part, M. Allard, sans d'ailleurs connaître ces mesures, avait prévu l'existence de déplacements des bandes sous l'effet de groupements substitués ; sa théorie basée sur la mécanique quantique, mais qui nécessite des approximations pour mener jusqu'au bout les calculs, consiste à considérer deux dipôles de moment μ et μ' couplés électrostatiquement, à la distance R. Il est conduit (2) à la formule des déplacements des bandes :

$$\Delta\nu = \frac{\mu_y\mu'_y + \mu_z\mu'_z - 2\mu_x\mu'_x}{hR^3}$$

($\mu_x, \mu_y, \mu_z, \mu'_x, \mu'_y, \mu'_z$ composantes des moments μ et μ' . Ces considérations montrent bien le sens du phénomène).

Toutefois il ne faut pas perdre de vue, étant donné la complexité du problème, que ces théories ne sont que de timides tentatives qui devront être précisées et permettront peut-être de calculer alors les déplacements, même dans le cas des dérivés polysubstitués.

CHAPITRE IV

Effet de la température. Effet de la dilution.

Alors que des recherches avaient déjà été faites sur les effets de l'homologie, de l'isomérisie, des substitutions, il ne semble pas que l'effet de la température et celui de la dilution sur la position et l'intensité des bandes infra rouges de liquides *organiques* aient été l'objet d'un travail d'ensemble ⁽¹⁾. Collins (15) avait étudié l'effet de la température sur les bandes de l'eau et en avait tiré des conclusions qui, nous le verrons plus loin, intéressent également les liquides organiques.

Les effets de la température et de la dilution ayant une interprétation théorique commune nous donnerons d'abord les résultats expérimentaux relatifs à chacun d'eux, puis cette interprétation d'ensemble.

A) Effet de la température.

a) **Intensité des bandes.** — Sur la figure 15 on a porté en ordonnées l'intensité des bandes, en abscisses la température.

Bandes (CH). — La courbe A montre, tant pour l'alcool éthylique que pour l'alcool butylique (il en est de même pour les acides) *que l'intensité des bandes (CH) est sensiblement indépendante de la température.*

⁽¹⁾ Rappelons cependant l'important travail que vient de publier Blandine Stanfeld (53).

Bandes (OH). — Par contre l'étude de l'effet de la température est particulièrement intéressante pour la bande (OH) des alcools ou des acides :

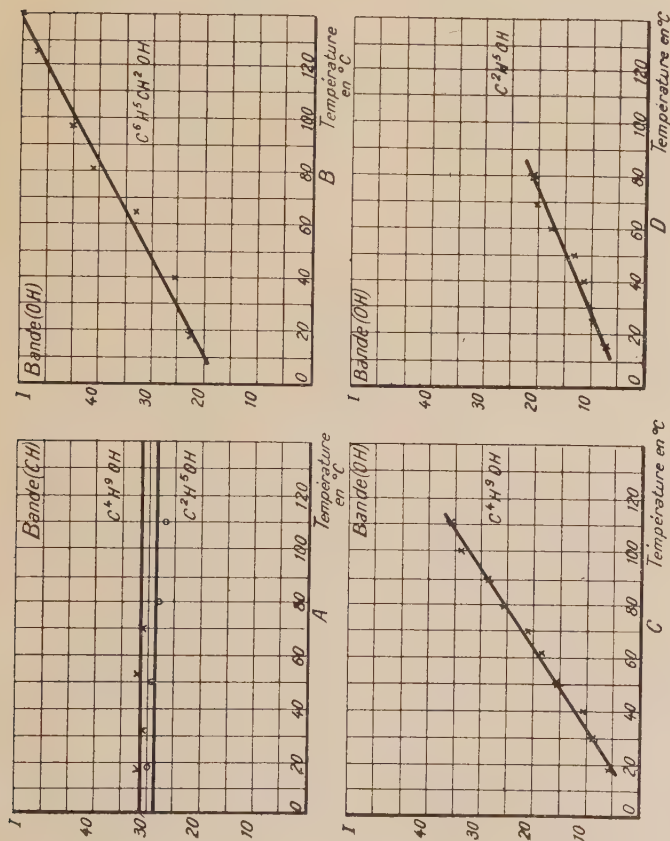


Fig. 15.

Alcools. — La bande (OH) des alcools est faible à la température ordinaire.

L'étude de l'effet de la température entre 18° et 140° envi-

ron, sur les alcools méthylique, éthylique, butylique, benzylique, montre dans tous les cas un *accroissement considérable*

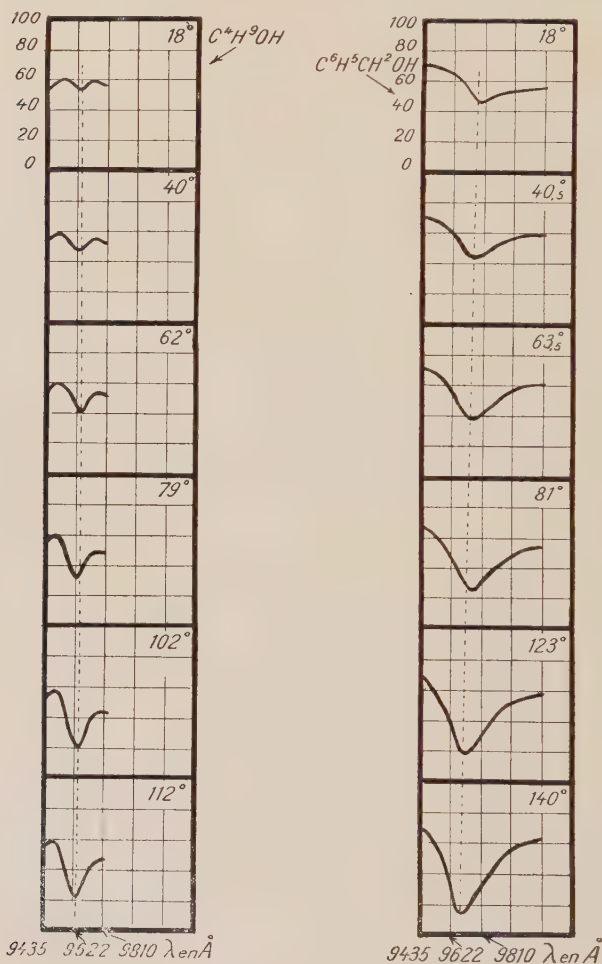


Fig. 16.

ble de l'intensité de la bande (OH) quand la température s'élève (fig. 16). Comme le précisent les courbes B, C, D de

la figure 15 l'intensité croît à peu près linéairement avec la température.

Acides — Il m'avait paru surprenant, étant donné la formule $\text{RC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ des acides, de ne trouver pour ces corps qu'un point d'inflexion extrêmement faible, à la place de la bande (OH); l'étude de l'effet de la température sur les bandes d'absorption d'acides particulièrement purs — que Mlle François m'avait obligeamment prêtés — a montré qu'au fur et à mesure que la température s'élevait la bande (OH) appa-

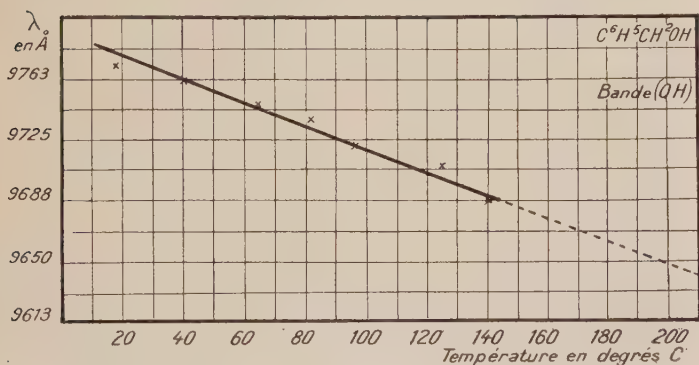


Fig. 17.

raissait (ou devenait plus intense) : cela prouve que la bande (OH) n'est que dissimulée à la température ordinaire.

b) Position des bandes. — *Bandes (CH).* — Les bandes (CH) ne montrent aucun déplacement appréciable quand la température s'élève.

Bande (OH). — Il n'y a aucun déplacement net de la bande (OH) (9631 Å) dans les alcools saturés : méthylique, éthylique, butylique; mais, par contre, l'alcool benzylique qui contient des doubles liaisons ($\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{OH}$) et dont la

bande (OH), à 20° , est à $9\,778\text{ \AA}$ montre ceci : *quand la température s'élève, cette bande revient de $9\,778\text{ \AA}$ vers les courtes longueurs*, comme l'indiquent les figures 16 et 17. On remarquera en outre sur la figure 17 que si l'on extrapole la courbe vers 206° (point d'ébullition de l'alcool benzylique sous 760 mm. de pression) la bande se trouve vers $9\,631\text{ \AA}$.

B) Effet de la dilution.

Nous avons déjà vu p. 28 que cette étude était intéressante du point de vue de l'analyse chimique; nous allons voir qu'elle l'est davantage du point de vue purement physique.

a) **Intensité des bandes.** — *Bandes (CH) et (CH =).* — Comme le montre la figure 18 lorsque l'on dilue l'alcool butylique dans des quantités croissantes de CCl_4 ou C_6H_6 l'intensité des bandes (CH) diminue; les courbes B montrent de même que, si l'on considère l'alcool comme solvant et C_6H_6 comme corps dissous, l'intensité de la bande (CH =) décroît quand la dilution augmente.

Les courbes de la figure 19 précisent que *l'intensité de la bande (CH) décroît à peu près linéairement avec le titre.*

Ces résultats ont été confirmés par l'étude de divers corps dissous dans un certain nombre de solvants : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \left\{ \begin{array}{l} \text{CCl}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_6 \end{array} \right.$,
 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \left\{ \begin{array}{l} \text{CCl}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_6 \end{array} \right.$, $(\text{CH}_3)_3\text{COH} \left\{ \begin{array}{l} \text{CCl}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_6 \end{array} \right.$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} \left\{ \begin{array}{l} \text{CCl}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_6 \end{array} \right.$,
 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OH} \left\{ \begin{array}{l} \text{CCl}_4 \end{array} \right.$.

Bande (OH). — Ce que nous venons de voir pour les bandes (CH) et (CH =) est normal; au contraire la bande (OH) des alcools (butylique par exemple) montre (fig. 20) cette curieuse anomalie : quand on dilue l'alcool (dans CCl_4 par exemple) l'intensité de la bande (OH) de l'alcool augmente, passe par

un maximum pour un titre de 10 à 20 o/o en alcool et diminue ensuite. Mais pour une solution à 1 o/o d'alcool la

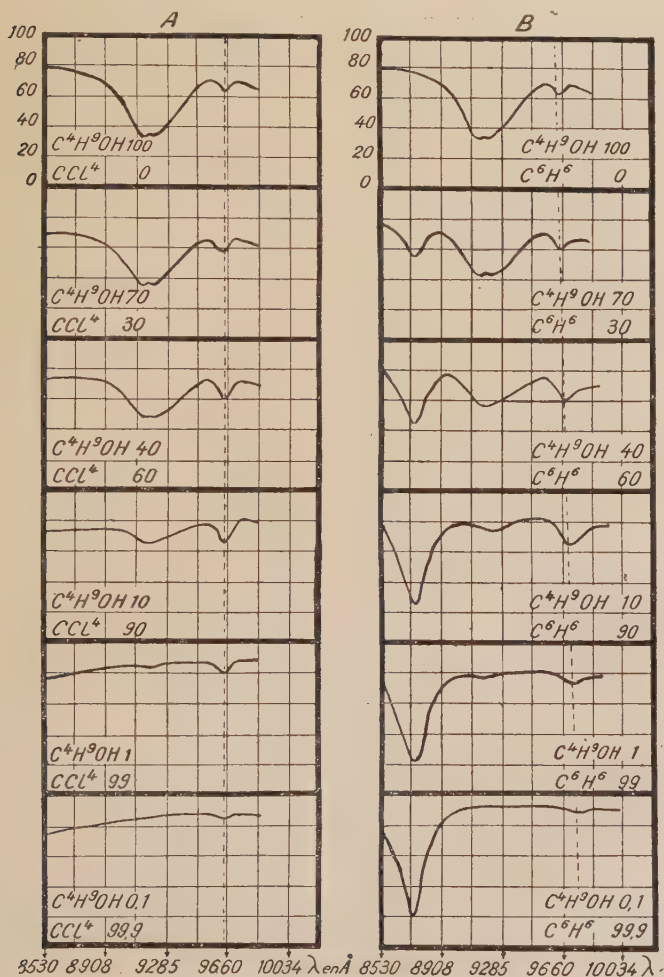


Fig. 18.

bande (OH) est aussi intense que pour l'alcool pur et la bande s'observe encore pour un millièrme d'alcool dans le

TABLEAU XI

Corps dissous	Solvant	Proportion de corps dissous dans le solvant (en o/o et en poids)											
		100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	1	0,1
Bande (OH).													
C ¹ H ⁹ OH . . .	CCl ⁴ . . .	5,5	6	6	7	8,5	9	11	12,5	15	14,5	9	2
C ⁴ H ⁹ OH . . .	C ⁶ H ⁶ . . .	6	—	8,5	9,5	11	11	15,5	15,5	15	14	6,5	2
C ⁴ H ⁹ OH . . .	C ⁴ H ⁹ Br. . .	5,5					7				9	3 (0,5 o/o)	
C ⁴ H ⁹ OH . . .	$\begin{array}{c} \text{Cl} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown \text{Cl} \\ \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$	6					14				19	11	
C ⁴ H ⁹ OH . . .	CH ² = CHCH ² Br	6					10				14	10,5	
C ² H ³ OH . . .	CCl ⁴ . . .	4,5					6,5				12	8	2,5
C ² H ³ OH . . .	C ⁶ H ⁶ . . .	5					8,5				7	2	
C ² H ³ OH . . .	CHCl ³ . . .	4					11				26	11 (0,5 o/o)	
(CH ³) ₂ C — OH . . .	CCl ⁴ . . .	29,5									31,5	17	3
(CH ³) ₂ C — OH . . .	C ⁶ H ⁶ . . .	29,5									21	9	2,5
C ⁶ H ⁵ CH ² OH . . .	CCl ⁴ . . .	18	18	18	18	18	19	20	19	16	15	10	1
C ⁶ H ⁵ OH . . .	CCl ⁴ . . .					22	23	24	24	20	23	15	1
CH ² = CHCH ² OH . . .	CCl ⁴ . . .	9					10				13	10	3
Bande (NH).													
C ⁶ H ⁵ NH ² . . .	CCl ⁴ . . .	60	61	62	65	66	63		62	55	40	10	1
(C ² H ⁵) ₂ NH . . .	C ⁶ H ⁶ . . .	50			50		55		56		35	10	

solvant. C'est ce résultat que représentent les courbes A et B de la figure 20 sur lesquelles on a porté pour l'alcool buty-

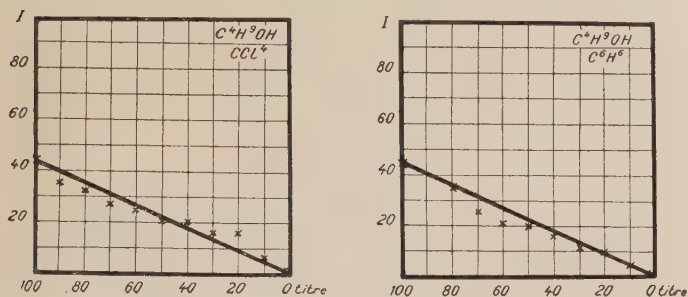


Fig. 19. — Bande (CH).

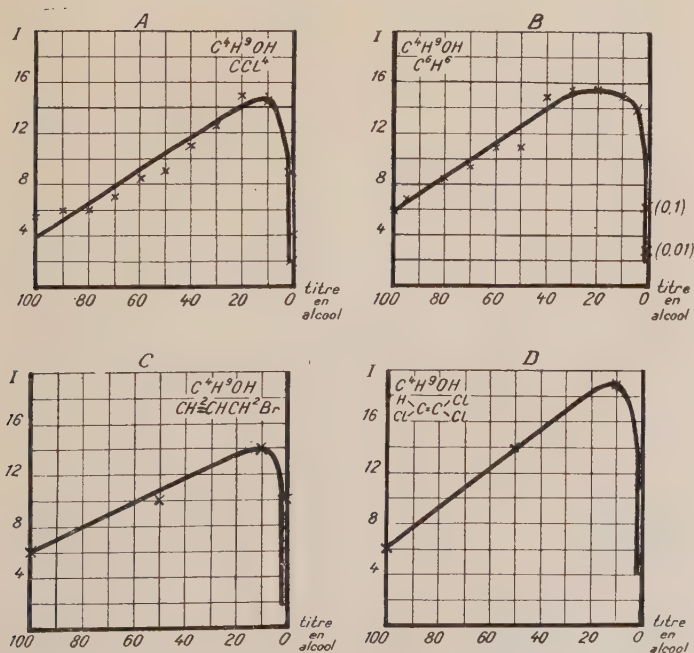


Fig. 20. — Bande (OH).

lique dans CCl_4 ou C_6H_6 , en ordonnée l'intensité des bandes, en abscisse le titre en alcool.

L'observation de ce fait inattendu a conduit à étudier systématiquement pour divers titres plusieurs alcools dans un certain nombre de solvants. Les mesures que résume le tableau XI ont confirmé les précédentes observations, les courbes C et D de la figure 20 soulignant ces résultats pour

$\text{C}^3\text{H}^3\text{OH}$ dans $\text{CH}^2 = \text{CHCH}^2\text{Br}$ et dans $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$.

Bande (NH). — Comme le montre le tableau XI pour l'aniline la bande (NH) de $10\,292\text{ Å}$ montre des effets semblables à ceux que présente la bande (OH), bien que moins marquées. On peut faire la même remarque pour la bande (NH) de $10\,553\text{ Å}$ de la diéthylamine.

b) Position des bandes. — Alors que la position des bandes (CH) et (CH $\Rightarrow$) ne semble pas affectée par la dilution, la position de la bande (OH) l'est notablement.

1° Alcool éthylénique ou benzénique dans un solvant neutre. — Rappelons une fois de plus que la bande (OH) est à $9\,631\text{ Å}$ dans l'alcool butylique, à $9\,683\text{ Å}$ dans l'alcool allylique, à $9\,778\text{ Å}$ dans l'alcool benzylique. Ces déplacements s'observent toujours dans des alcools contenant une ou plusieurs doubles liaisons. Ces observations m'ont conduit à diluer l'alcool benzylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ dans un solvant neutre (sans bande d'absorption et sans H dans la molécule), CCl_4 par exemple. Comme le montre la courbe A de la figure 21, par cette dilution la bande (OH) revient de $9\,778$ vers $9\,631\text{ Å}$ (on a porté en ordonnée la position des bandes en Å, en abscisse le titre de l'alcool). On notera que la courbe s'incurve rapidement pour les grandes dilutions (à partir de 10 o/o environ). La courbe B montre des déplacements semblables pour le phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; dans ce cas comme sans

doute dans le précédent, la bande (OH) est peut-être double ⁽¹⁾; précisons qu'il s'agit dans les deux cas de la composante de plus courte longueur d'onde, qui est la plus intense.

Un tel déplacement est général pour tous les alcools contenant une ou plusieurs doubles liaisons. En diluant par exemple l'alcool allylique dans CCl_4 (courbe C de la fig. 21)

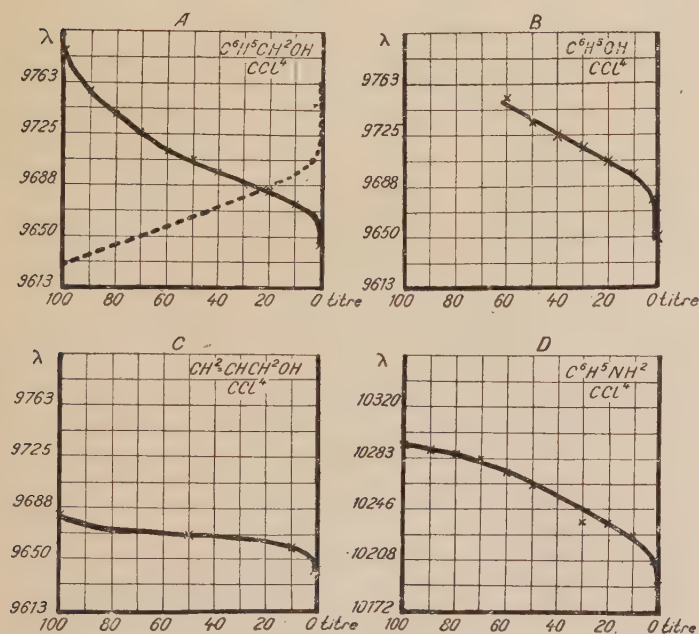


Fig. 21.

la bande revient de 9 683 vers 9 631 Å; le tableau XII précise ces déplacements.

2°. Alcool saturé dans un solvant éthylénique ou benzéni-

⁽¹⁾ M. Naherniac vient de montrer (C. R. 195(1932)1254) que la bande (OH) de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ est double; la position et l'intensité de chaque composante dépendent du solvant (CCl_4 ou C_6H_6) et de la température.

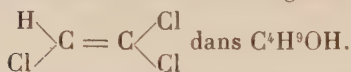
TABLEAU XII

Corps dissous	Solvant	Proportion de corps dissous dans le solvant (en o/o et en poids)												
		100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	1	0,1	
$C^6H^5CH^2OH$. . .	CCl^4	9 778	9 753	9 739	9 725	9 711	9 706	9 697	9 688	9 683	9 674	9 664	9 644	
C^6H^5OH	CCl^4					9 749	9 730	9 725	9 711	9 706	9 697	9 678	9 653	
$CH^2 = CHCH^2OH$.	CCl^4	9 683					9 669				9 659	9 650	9 640	

TABLEAU XII bis

Corps dissous	Solvant	Proportion de corps dissous dans le solvant (en o/o et en poids)											
		100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	1°	0,1
C ⁴ H ⁹ OH . . .	CCl ⁴ . . .	9 631	9 627	9 631	9 635	9 631	9 631	9 627	9 635	9 631	9 631	9 631	9 631
C ⁴ H ⁹ OH . . .	C ⁶ H ⁶ . . .	9 631		9 650	9 650	9 659	9 673	9 669	9 688	9 693	9 697	9 725	9 772
C ⁴ H ⁹ OH . . .	CH ² = CHCH ² Br.	9 631					9 645				9 659	9 669	
C ⁴ H ⁹ OH . . .	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	9 631					9 640			9 650	9 659		
C ² H ⁵ OH . . .	CCl ⁴ . . .	9 631					9 635			9 631	9 631	9 631	9 631
C ² H ⁵ OH . . .	C ⁶ H ⁶ . . .	9 631	9 669				9 697				9 734	9 772	
(CH ³) ₃ COH . . .	CCl ⁴ . . .	9 672					9 672			9 672	9 672	9 672	9 672
(CH ³) ₃ COH . . .	C ⁶ H ⁶ . . .	9 672					9 688				9 716	9 781	9 790

que. — Ayant observé ces retours vers les courtes longueurs d'onde nous sommes amené à *introduire dans un alcool saturé, butylique par exemple, des quantités croissantes de benzène* ou autre corps contenant des doubles liaisons. Cette introduction produit le *phénomène inverse* de celui que nous avons vu précédemment : La bande (OH) va de 9631 vers 9778 Å comme l'indique la courbe B de la figure 22 (La courbe A montre que la dilution de l'alcool butylique dans CCl_4 ne modifie pas sensiblement la position de la bande (OH)). Sur cette courbe B on a représenté en pointillé la courbe correspondant à l'introduction de quantités croissantes de CCl_4 dans l'alcool benzylique : les deux courbes se correspondent bien. Soulignons encore ici que la courbe s'incurve très rapidement pour les grandes dilutions (à partir de 10 o/o environ). Les mêmes déplacements s'observent en introduisant d'autres dérivés éthyléniques dans $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$; c'est ce que montrent, d'une part le tableau XII bis, d'autre part les courbes C et D de la figure 22 pour $\text{CH}^2 = \text{CHCH}^2\text{Br}$ et



3° *Alcool saturé dans un solvant saturé.* — Etant donné que l'introduction de CCl_4 dans $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$ ne modifie pas sensiblement la position de la bande (OH) on pourrait en déduire que les corps ne présentant pas de double liaison ne produisent aucun déplacement ; en réalité l'étude de mélanges de $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$ et $\text{C}^4\text{H}^9\text{Br}$ ou $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$ et CHCl_3 montre des déplacements de la bande (OH) vers les grandes longueurs d'onde, déplacements faibles, comme le montrent les courbes A et B de la figure 23, mais cependant supérieurs aux erreurs d'expériences (nous interpréterons ces faits, p. 81).

Remarque. — La bande (NH) se trouve à 10292 Å dans l'aniline pure (il y a à 10003 Å une bande faible qui est peut-être due aussi à (NH)). Comme la bande (OH), la bande (NH) se déplace vers les courtes longueurs d'onde quand on dilue

$C^6H^5NH^2$ dans CCl^4 : c'est ce qu'indique la courbe D de la figure 21 (p. 73). On pouvait penser qu'inversement, en

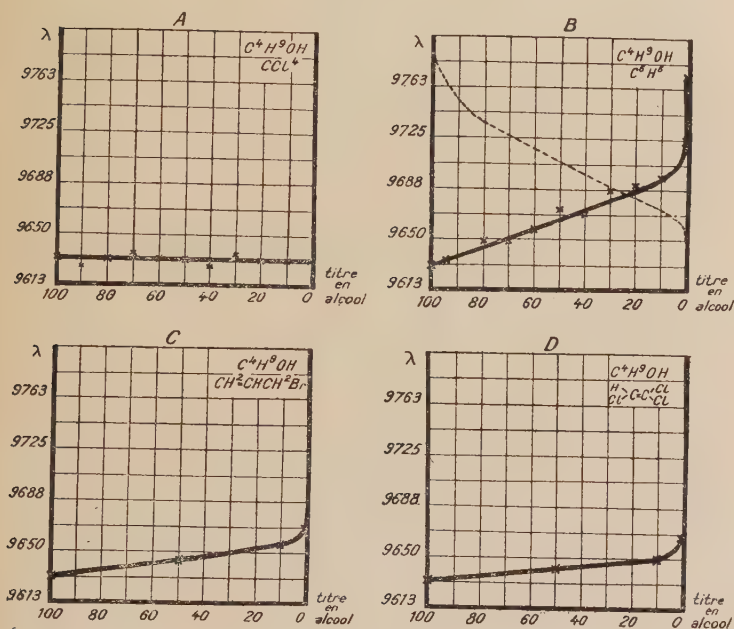


Fig. 22.

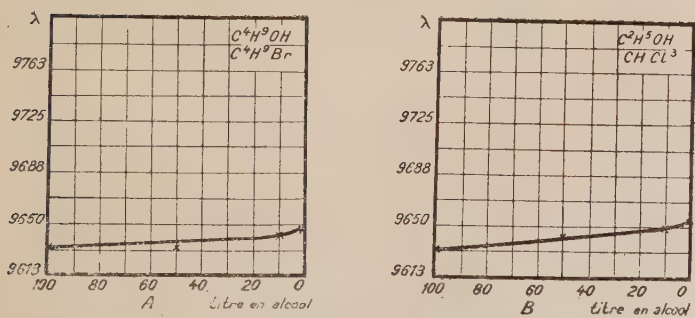


Fig. 23.

introduisant des quantités croissantes de benzène dans une amine saturée, on observerait un déplacement de la bande vers les grandes longueurs d'onde. Je n'ai pu étudier une amine primaire qui aurait peut-être fourni le résultat attendu. Par contre la diéthylamine, amine secondaire (C^2H_5) $_2\text{NH}$, diluée dans C^6H_6 , ne montre pas de déplacement sensible des bandes (NH) qui restent à 10553 et 10760 Å.

C) Interprétation des résultats expérimentaux :

Associations moléculaires.

Forces électriques relatives aux molécules.

a) Hypothèses.

Pour interpréter les anomalies que j'avais observées dans l'effet de la dilution sur l'intensité des bandes j'avais, sous réserve de confirmation par d'autres méthodes physiques, émis l'hypothèse d'une dissociation électrolytique de l'alcool ($\text{R}^+ | \text{OH}^-$), dans le solvant (25). Cette hypothèse m'a été utile dans l'étude de l'effet de la dilution mais je n'insisterai pas sur elle car une expérience cruciale a montré qu'elle était erronée : J'ai déterminé la conductibilité électrique de mélanges d'alcool butylique et de tétrachlorure de carbone ⁽¹⁾ : La conductibilité moléculaire décroît rapidement quand on introduit des quantités croissantes de CCl_4 dans $\text{C}^4\text{H}_9\text{OH}$ et ne croît pas comme l'hypothèse de dissociation électrolytique l'eût fait admettre.

Aussi convenait-il de rechercher une autre interprétation

⁽¹⁾ Ces mesures de conductibilité ont été faites par la méthode de Kohlrausch ; le secondaire d'un transformateur 110 v. — 6 v. sert de source alternative ; au lieu d'utiliser un téléphone on accroît la sensibilité de la méthode en employant trois étages d'amplification basse fréquence, envoyant dans un circuit-filtre accordé sur la fréquence du secteur puis redressant avant d'envoyer le courant dans un galvanomètre.

des phénomènes de dissociation observés : l'hypothèse des *associations moléculaires*, remise à jour par l'étude des moments électriques, va nous permettre d'expliquer non seulement l'effet de la dilution mais également l'effet de la température sur l'intensité et la position des bandes.

On sait que des anomalies dans les mesures de cryométrie ou de tonométrie avaient conduit, il y a bien longtemps à admettre que certaines molécules comme H^2O , $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$, etc., existent sous la forme de polymères $(\text{H}^2\text{O})^2$, $(\text{H}^2\text{O})^3$. C'est d'ailleurs cette hypothèse qui a guidé Collins dans l'interprétation de l'effet de la température sur les bandes de l'eau.

Toutefois, pendant ces dernières années, les idées ont un peu évolué. On trouvera des renseignements à ce sujet dans le livre de Smyth (51), les notes d'Errera (20), de Longinescu (41), etc. On pense aujourd'hui qu'à l'état liquide, dans un alcool ou un acide par exemple, il se produit des associations moléculaires dues à des forces électriques unissant les molécules entre elles suivant le schéma :

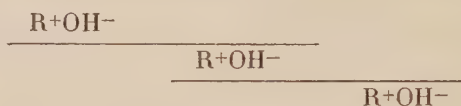


Un peu comme dans un cristal, il y a dans ces liquides des associations d'un groupement OH au radical R d'une autre molécule (ou peut-être de plusieurs) dont le groupement OH est lui-même influencé par un autre radical R et ainsi de suite. En somme, il n'y aurait pas de polymère à formule bien définie $(\text{ROH})^n$, mais, par suite des forces électrostatiques, la concentration des molécules simples varierait d'une substance à l'autre.

Nous allons voir que ces vues confirmées surtout jusqu'ici par l'étude des moments électriques, expliquent les phénomènes observés dans l'infra-rouge.

b) Effet de la dilution.

α) **Intensité des bandes.** — La figure 20 (p. 71) montre que l'intensité de la bande (OH) augmente quand on dilue l'alcool, puis décroît à partir de 10 à 20 o/o d'alcool dans le solvant⁽¹⁾. On peut interpréter ces observations en admettant que *les alcools purs présentent des phénomènes d'association moléculaire particulièrement intenses* (à la température ordinaire), que ces associations dissimulent les groupements OH et diminuent par là-même l'intensité de la bande (OH). Quand on dilue l'alcool *l'introduction du solvant détruit les associations moléculaires* : il y a dissociation et les molécules se séparent alors suivant le schéma :



(et non le schéma $\text{R}^+[\text{OH}]^-$ de dissociation électrolytique que j'avais primitivement invoqué). Les groupements OH étant libérés, l'intensité de la bande (OH) doit croître (branche ascendante de la courbe) ; pour un titre de 10 à 20 o/o la dissociation est presque terminée et l'intensité de la bande (OH) décroît normalement par suite de la diminution du nombre de molécules d'alcool dans le solvant (branche descendante de la courbe).

Il convient de rapprocher la courbe donnée par l'infrarouge et celle qu'indique la polarisation diélectrique (d'après Errera) (pour des mélanges alcool-benzène en différentes proportions (20) (fig. 24).

β) **Position des bandes.** — I. *Associations moléculaires et*

⁽¹⁾ Je pense que ces accroissements d'intensité observés pour des *liquides organiques* n'ont aucun rapport avec ceux indiqués par LAMBREY (*Annales de Physique*, 14 (1930), 95), accroissements qui se rapportent à des *oxydes de l'azote* à l'état gazeux.

forces électriques d'association moléculaire. — Nous avons vu (p. 77) que l'introduction de CCl_4 (molécule *non polaire*) dans $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$ ne semble pas déplacer la bande (OH); l'introduction de $\text{C}^4\text{H}^9\text{Br}$ ou CHCl_3 (molécules *polaires*) déplace sensiblement la bande (OH) vers les grandes longueurs d'onde. *L'existence d'un moment électrique du solvant a donc un effet marqué sur la position de la bande (OH).* Cet effet peut sans doute s'interpréter ainsi : conformément à ce qu'indiquent les études de moments électriques (51), il peut exister des associations moléculaires

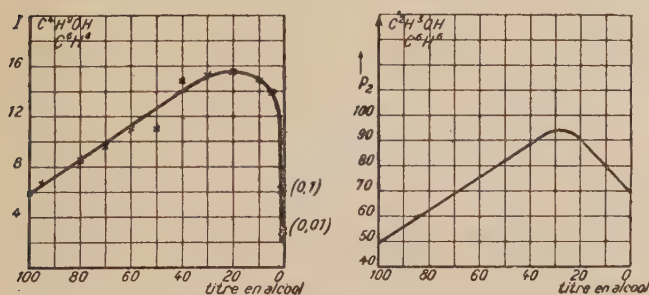


Fig. 24.

entre des molécules différentes ⁽¹⁾. Si ces molécules sont polaires, ces associations résultent de forces électriques; par suite, on peut vraisemblablement admettre que par un processus analogue à celui invoqué p. 52, *ces forces électriques d'association moléculaire* déplacent la bande (OH) du corps dissous. C'est un mécanisme semblable à celui invoqué récemment ⁽²⁾ pour expliquer le déplacement des

⁽¹⁾ Notons que l'existence de ces associations est compatible avec la destruction des associations moléculaires des molécules du corps dissous ($\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$).

⁽²⁾ La règle de Kundt constitue l'une des premières tentatives d'interprétation de ces phénomènes; on trouvera d'autres formes d'interprétation dans le *Handbuch der Physik: Licht und Materie*, p. 26. Springer, Berlin, 1929.

bandes *électroniques* des spectres visible et ultra-violet par l'introduction d'un solvant polaire.

Remarque. — Si les forces d'association moléculaire entre molécules différentes produisent de tels déplacements on pourrait penser que les forces d'association moléculaire entre molécules identiques, de $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$ par exemple (associations dont l'existence semble prouvée par l'étude de l'intensité des bandes) (p. 80), produiraient également un déplacement de la bande. Si la bande (OH) est à $9631 \text{ \AA}$ dans $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$ pur elle devrait être davantage vers les courtes longueurs d'onde, soit dans l'état infiniment dilué (dans un solvant non polaire tel que CCl_4), soit dans l'état de vapeur, les associations moléculaires étant détruites dans ces deux cas. Or on a vu, p. 77, que la bande (OH) reste à $9631 \text{ \AA}$ quelle que soit la concentration de $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$ dans CCl_4 (de même par élévation de la température de l'alcool la bande reste à $9631 \text{ \AA}$).

Ces deux observations semblent donc en contradiction avec notre hypothèse (à moins d'admettre que les déplacements soient de l'ordre des erreurs d'expérience); toutefois divers autres arguments militent en sa faveur :

a) La bande (OH) de l'eau, substance dont les associations moléculaires sont, on le sait, particulièrement marquées est à $9735 \text{ \AA}$ (et non $9631 \text{ \AA}$). Par destruction des associations moléculaires (élévation de la température) la bande revient vers les courtes longueurs d'onde ;

b) On a vu p. 40 que la bande (OH) du triméthylcarbinol est à $9672 \text{ \AA}$ (et non $9631 \text{ \AA}$). On peut penser que ce sont les forces d'association moléculaire, particulièrement grandes pour cet alcool tertiaire, qui produisent ce décalage ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ On pourrait également émettre l'hypothèse de l'existence d'une double liaison dans la molécule (voir p. 52); cette hypothèse est très discutable du point de vue chimique.

c) La bande (OH) d'un *cristal* de saccharose (cristal de 1 cm. d'épaisseur taillé par M. Fournout au laboratoire de M. le professeur Mauguin) est à $9823 \text{ \AA}$ (et non $9631 \text{ \AA}$), c'est l'un des plus grands déplacements que j'aie observé; on peut penser qu'il est dû à l'action sur l'oscillation OH des *forces de cohésion* du cristal, forces beaucoup plus grandes que les forces d'association moléculaire dans les liquides, mais analogues à ces dernières;

d) La dilution de $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$ dans le cyclohexane C^6H^{12} semble déplacer la bande (OH) vers les courtes longueurs d'onde (de $9631 \text{ \AA}$ vers $9595 \text{ \AA}$); toutefois je fais toutes réserves sur cette observation, étant donné qu'une bande (CH) du cyclohexane qui se trouve près de la bande (OH) peut avoir faussé la détermination de la position de celle-ci;

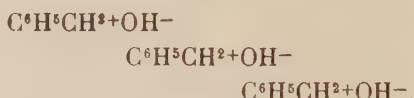
e) Le meilleur argument, semble-t-il, résulterait d'une étude de la vapeur de $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$. Je n'ai pas fait personnellement de telles recherches mais, dans un article récent et fort important, Blandine Stansfeld a étudié les spectres d'absorption d'alcools, dans les états liquide et vapeur, entre 1 et 3μ ; or, elle trouve, conformément aux prévisions ci-dessus, pour des bandes qui sont très probablement des harmoniques supérieurs de la bande de $0,96 \mu$, un *déplacement des bandes vers les courtes longueurs d'onde lorsque l'on passe de l'état liquide à l'état de vapeur*. On voit que l'hypothèse émise plus haut a un poids accru du fait de ces expériences.

II. *Associations moléculaires et forces électriques dues à la double liaison.* — 1° Nous avons vu (p. 77) qu'en introduisant dans $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$ un corps qui contient des doubles liaisons il y a déplacement de la bande (OH) vers les grandes longueurs d'onde. Pour séparer ce phénomène de celui que nous venons d'étudier, nous allons considérer un

solvant qui *renferme des doubles liaisons* mais possède un *moment électrique nul* : le benzène ⁽¹⁾.

Lorsque nous introduisons des quantités croissantes de benzène dans C^4H^9OH la bande (OH) se déplace de 9631 vers 9778 Å. Pour interpréter ce déplacement on pourrait admettre, comme nous l'avons fait p. 52, que la double liaison est le symbole d'un champ électrique qui transforme l'oscillation $mx'' = -\omega^2x$ dans l'oscillation $mx'' = -\omega^2x + F(x)$ et par suite modifie la fréquence d'oscillation. Quand on introduit des quantités croissantes de benzène, le nombre de doubles liaisons par unité de volume croît ; la force due aux doubles liaisons augmentant, le déplacement augmente ⁽²⁾.

2° Inversement, la bande (OH) de $C^6H^5CH^2OH$ pur (substance qui possède trois doubles liaisons) se trouve à 9778 Å (et non 9631 Å comme dans le cas de C^4H^9OH). Nous avons vu par l'étude de l'intensité des bandes (p. 80) que $C^6H^5CH^2OH$ présente des phénomènes d'associations moléculaires qui lient les molécules suivant le schéma :



(1) Dans le cas de l'introduction de $CH^2 = CHCH^2Br$ dans C^4H^9OH (courbe C de la figure 22) il y a vraisemblablement deux phénomènes superposés : l'un serait dû aux forces électriques d'association moléculaire (la moléculaire étant polaire), l'autre serait dû aux forces électriques provenant de la double liaison suivant le mécanisme que nous allons voir pour le benzène ; remarquons que dans ce dernier cas on ne peut invoquer la règle de Kundt puisque la polarité du solvant n'intervient pas.

(2) Notons que la destruction des associations moléculaires de C^4H^9OH par dilution dans C^6H^6 ne joue ici qu'un rôle secondaire : les déplacements pourraient aussi bien se produire si ces associations n'existaient pas ; il n'en est pas de même pour ce qui va suivre.

Parsuite, la position de la bande (OH) à $9\,778\text{ \AA}$ (dans l'alcool pur) est-elle due aux doubles liaisons de la molécule même $\boxed{\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{OH}}$ où se trouve le groupement OH ou à celles des molécules avoisinantes ? Le retour vers $9\,631\text{ \AA}$ de la bande (OH) de $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{OH}$ par dilution dans CCl_4 répond à cette question : A moins d'admettre l'hypothèse d'une dissociation électrolytique $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2+|\text{OH}-$ que nous avons rejetée (p. 78) on doit supposer *que la position de la bande (OH) à $9\,778\text{ \AA}$ dans l'alcool benzyle pur résulte des forces électriques dues aux doubles liaisons des molécules avoisinantes* ⁽¹⁾ ; ce déplacement se produit à la faveur des associations moléculaires. Or, par dilution dans CCl_4 , les associations se détruisent (p. 80) ; les molécules étant de plus en plus dissociées, donc éloignées, subissent de moins en moins l'effet des doubles liaisons des molécules avoisinantes ce qui semble expliquer le retour vers $9\,631\text{ \AA}$ par dilution dans CCl_4 .

On interpréterait de même les déplacement des bandes (OH) de l'alcool allylique ou du phénol.

III. *Conclusion.* — Les observations ci-dessus nous ont donc montré deux phénomènes distincts mais qui peuvent interférer : 1° *l'effet des forces électriques d'association moléculaire* qui se manifeste pour les molécules polaires, qu'il y ait ou non des doubles liaisons dans la molécule ; 2° *l'effet des forces électriques dues aux doubles liaisons.*

(1) Si les déplacements étaient dus aux doubles liaisons de la molécule même $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{OH}$ où se trouve le groupe OH, la position de la bande devrait être la même que cette molécule soit seule dans la solution (dilution infinie) ou qu'elle soit entourée de beaucoup d'autres (en supposant négligeables par rapport aux grands déplacements observés — de l'ordre de $150\text{ \AA}$ — les déplacements qui pourraient provenir des forces d'association moléculaire dues à la polarité des molécules $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{OH}$).

On voit donc que le *proche infra-rouge* étudié avec une dispersion suffisante fournit des renseignements sur les

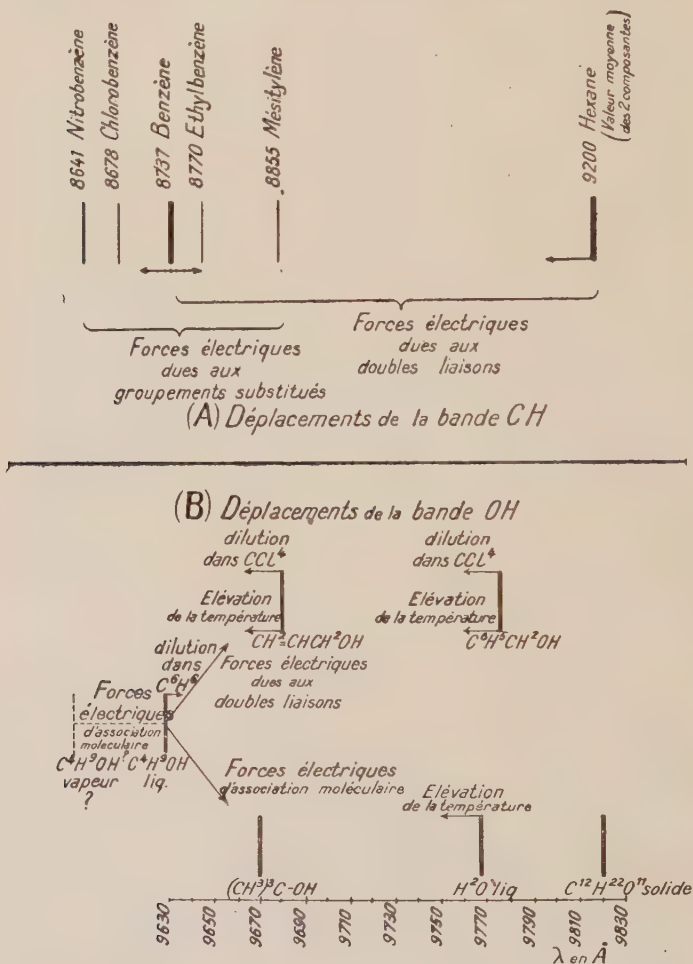


Fig. 25 A et B.

forces électriques qui agissent entre les molécules. Ces forces se signalent par leur action perturbatrice sur ces

sondes électriques que sont les oscillations OH ou CH. Récapitulons sous forme de tableaux les déplacements observés pour les bandes (CH) ou (OH) (pp. 62 et 81) et indiquons à propos de chacun de ces déplacements l'origine supposée des forces qui les produisent.

Bandes (CH). — La figure 25 montre les déplacements provenant : 1° des forces électriques dues aux doubles liaisons ; 2° des forces électriques dues aux groupements substitués (p. 62).

Bande (OH). — La figure 25 B montre les déplacements dus : 1° aux forces électriques dues aux doubles liaisons ; 2° aux forces électriques d'association moléculaire (p. 81).

Pour résumer ces remarques je rappelle cette hypothèse : Il n'y aurait pas seulement des *effets de masse* sur les oscillations interatomiques mais également des *effets électriques*. Pour une oscillation sans force électrique perturbatrice extérieure l'équation de l'oscillation est :

$$mx'' = -\omega^2 x.$$

Pour une oscillation soumise à des forces électriques extérieures cette équation serait :

$$mx'' = -\omega^2 x + F_1(x) + F_2(x) + F_3(x) + \dots$$

Pour l'oscillation CH d'un dérivé substitué du benzène, par exemple $F_1(x)$, serait la *grande* force due aux doubles liaisons et $F_2(x)$ la *petite* force produite par le groupement substitué.

Pour l'oscillation OH d'un alcool benzylique par exemple, $F_1(x)$ permettrait d'interpréter l'effet des doubles liaisons et $F_3(x)$ l'effet des forces intermoléculaires.

c) Effet de la température.

L'hypothèse des associations moléculaires explique également l'effet de la température sur les bandes (OH).

α) Intensité des bandes. — Si à la température ordinaire les associations moléculaires sont particulièrement intenses, l'étude des moments électriques montre qu'elles diminuent lorsque la température s'élève. Cela explique que la bande (OH) des alcools, fortement dissimulée à 18°, devient de plus en plus intense quand la température s'élève, comme l'indique la figure 15 (p. 65).

En ce qui concerne les acides, l'accord avec l'étude des moments électriques est satisfaisant puisque la bande (OH), presque totalement dissimulée à 18°, apparaît nettement quand la température s'élève, mais reste plus faible que la même bande des alcools : cela concorde avec ce qu'indique Smyth (p. 94 (51)) sur la plus grande importance des associations dans les acides que dans les alcools.

β) Position des bandes. — On a vu page 67 qu'en élevant la température de l'alcool benzylique la bande (OH) revient de 9778 vers 9631 Å lorsque la température s'élève. C'est que l'élévation de la température, comme la dilution, détruirait les associations moléculaires et diminuerait de ce fait l'influence perturbatrice des doubles liaisons sur l'oscillation OH. Rappelons qu'en extrapolant la courbe des déplacements, vers 206°, point d'ébullition de $C^6H^5CH^2OH$ sous 760 mm., la bande (OH) se trouve vers 9631 Å : dans la phase vapeur, comme dans l'état infiniment dilué, l'effet des doubles liaisons serait extrêmement faible ; il serait réduit à l'effet des doubles liaisons de la molécule même où se trouve le groupement OH.

d) Autres observations dans l'infrarouge s'interprétant par les associations moléculaires.

Nous avons noté page 36 que la bande (OH) à peine visible dans l'alcool méthylique, un peu plus intense dans l'alcool éthylique, est d'une intensité à peu près constante

pour les termes suivants. On peut expliquer ce fait en admettant que les associations moléculaires sont plus intenses pour le premier terme que pour le second et pour celui-ci que pour les suivants. On peut interpréter d'une façon semblable le fait que les glycols éthyléniques et propyléniques ne présentent pas (à 20° C.) de bande (OH), bien que contenant deux OH dans la molécule.

e) Conclusion.

Il semble donc que l'étude des propriétés des bandes d'absorption infrarouges apporte une contribution à l'étude des associations moléculaires et que les résultats obtenus s'accordent bien avec les conclusions déduites de l'étude des moments électriques, par exemple.

D'autre part, les déplacements des bandes infrarouges observés dans diverses conditions semblent devoir guider dans l'étude des forces électriques qui interviennent dans la mécanique moléculaire.

CHAPITRE V.

Effet des bandes d'absorption infrarouges sur le pouvoir rotatoire naturel des substances actives.

A) Introduction. — Pour expliquer la présence d'un chapitre sur le pouvoir rotatoire dans cette étude des bandes d'absorption, il faut rappeler que les phénomènes de rotation et d'absorption sont liés et que les spectres *ultraviolets et visibles* montrent justement, dans certains cas, des *anomalies* du pouvoir rotatoire au voisinage des bandes d'absorption.

Les études du pouvoir rotatoire dans l'infrarouge sont peu nombreuses ; celles d'Ingersoll (31), qui utilisaient un holomètre, sont sans doute les meilleurs qui aient été faites ; or, cet auteur soulignait que l'existence de bandes d'absorption *infrarouges* n'amène pas d'*anomalie* dans le pouvoir rotatoire des corps ; toutefois, il ajoutait que cela pouvait être dû à des erreurs provenant de la largeur des fentes utilisées (200 Å dans le spectre).

L'emploi de la cellule thalofide m'a permis de reprendre ces mesures entre 0,8 et 1,2 μ avec des fentes beaucoup plus fines. Nous indiquerons le dispositif utilisé et la précision qu'il permet d'obtenir, puis nous donnerons les résultats expérimentaux et la conclusion que l'on en tire.

B) Montage expérimental. — Le dispositif optique adopté après un grand nombre d'essais est représenté en partie par la figure 26.

La source est toujours une lampe pointolite 1000 B. La lentille l_1 rend parallèle un faisceau de lumière qui traverse ensuite un nicol polariseur P, un nicol analyseur A, puis est mis au point par la lentille l_2 sur la fente f_1 du spectromètre à réseau qui avait servi aux mesures d'absorption et dont on a trouvé le schéma page 6. La largeur des fentes f_1 et f_2 d'entrée et de sortie du spectromètre est de $35/100^e$ de millimètre, soit $10 \text{ \AA}$ dans le spectre.

La cuve C a 5 cm. d'épaisseur ; c'est une cuve ordinaire de polarimétrie avec glaces comprimées par un joint de

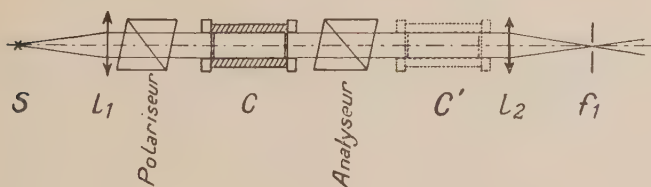


Fig. 26.

caoutchouc (cuve qui sert également pour l'étude de l'effet de température) ; elle peut être placée soit entre les nicols (en C_1), soit hors des nicols (en C_2) et très exactement dans la même orientation, en s'aidant d'images réfléchies.

Le dispositif électrique est le même que celui décrit page 12 ; pour augmenter la stabilité des mesures, la capacité du filtre de sortie est de $4 \mu f$. (au lieu de $2 \mu f$. que j'ai souvent employé dans les mesures d'absorption). Les mesures se font comme suit :

Les deux nicols étant placés à 50° ⁽¹⁾, on vérifie que la déviation du galvanomètre est la même, pour la cuve vide,

(¹) La loi de Malus $I = I_0 \cos^2 \alpha$ fournit une valeur maximum de la dérivée $dI = 2I_0 \sin \alpha \cos \alpha d\alpha$, donc de la sensibilité de la méthode, au voisinage de 45° . Toutefois, pour avoir une plus grande déviation du galvanomètre, il est préférable de prendre $\alpha_0 = 50^\circ$.

hors et entre nicols ; puis la cuve remplie du liquide à étudier est placée en dehors des nicols.

Supposons que la déviation du spot du galvanomètre soit alors de 250 mm. ; si nous plaçons la cuve entre les nicols, le pouvoir rotatoire de la substance amène une variation dans l'intensité lumineuse et, par suite, une diminution de la déviation, qui ne sera plus que 150 mm. par exemple (en supposant que le corps a un pouvoir rotatoire droit ; un pouvoir rotatoire gauche amène une augmentation). Tour-nons alors les nicols d'un angle α tel que l'on ramène le spot à 250 mm. L'angle α exprime le pouvoir rotatoire de la substance, en admettant qu'elle n'est pas dichroïque dans la région étudiée et que la lumière est suffisamment parallèle ; on vérifie ce dernier point en s'assurant que les déviations sont les mêmes hors et entre nicols, lorsque l'on introduit dans la cuve un corps non doué du pouvoir rotatoire. Les mesures de la rotation des substances ont été faites de $20 \text{ \AA}$ en $20 \text{ \AA}$ ou de $45 \text{ \AA}$ en $45 \text{ \AA}$, de 0,85 à 1,14 μ (fente large de $10 \text{ \AA}$).

C) **Précision des mesures.** — La précision des pointés est limitée par la stabilité de la déviation, aussi les mesures ont-elles été faites de préférence la nuit, lorsque les parasites extérieurs sont minima et, par suite, les conditions électriques suffisamment stables. Dans ces conditions, hors des bandes d'absorption, la *précision des pointés est d'environ ± 5 minutes* ; si cette précision laisse un peu à désirer, c'est que l'on emploie d'une part un *réseau*, d'autre part des fentes correspondant à *10 A seulement dans le spectre*, alors que dans les mesures visuelles on emploie d'une part un prisme, d'autre part des fentes sensiblement plus larges. En employant ces fentes plus larges, on aurait pu accroître la précision et apprécier sans doute $\pm 1'$; mais j'ai tenu à utiliser une fente très fine afin de ne pas laisser passer, dans

la région des bandes d'absorption, des anomalies qui auraient pu échapper à Ingersoll.

D) Résultats et conclusion. — J'ai étudié le pouvoir rotatoire du limonène, de l' α -pinène droit, du β -pinène gauche,

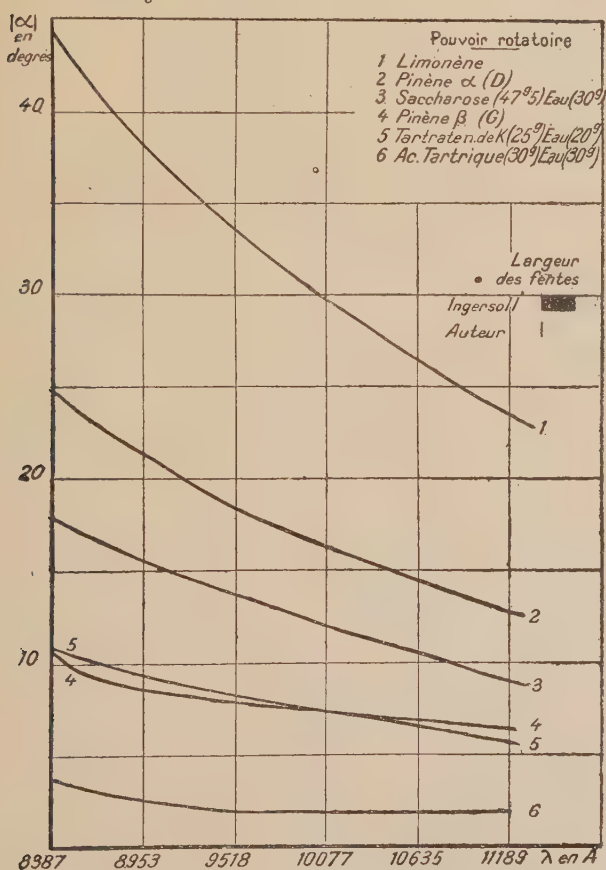


Fig. 27.

du saccharose en solution aqueuse, de l'acide tartrique et du tartrate neutre de potassium en solution aqueuse.

La figure 27 représente les valeurs absolues des pouvoirs rotatoires de ces diverses substances en fonction de la longueur d'onde pour une épaisseur de liquide de 10 cm. (soit le double de l'épaisseur utilisée). On remarque le grand pouvoir rotatoire du limonène ; les cercles indiquent les rotations trouvées par Ingersoll pour ce corps ; d'autre part, on a indiqué sur le graphique la largeur des fentes utilisées par Ingersoll et celle utilisée dans ces mesures.

Les rotations des pinènes que nous avons étudiés diffèrent notablement, tant dans le visible que l'infrarouge, des valeurs trouvées par Ingersoll ; étant donnée la complexité des pinènes α et β (qui sont sans doute chacun des mélanges en différentes proportions de pinènes droit et gauche), il faut attribuer ces divergences à l'origine différente des produits ; d'ailleurs, les mesures que j'ai faites pour les pinènes dans l'infrarouge se raccordent remarquablement avec celles faites sur les mêmes substances par M. Rabinovitch dans le spectre visible (45 bis). On notera enfin que la rotation de l'acide tartrique est faible et nettement inférieure à celle du tartrate neutre de potassium ; cette même différence existe dans le spectre visible.

On voit en résumé que pour tous ces corps les résultats ont confirmé ceux d'Ingersoll : *la courbe de dispersion rotatoire naturelle ne montre pas d'anomalie au voisinage des nombreuses bandes d'absorption que présentent dans l'infrarouge les corps étudiés*. Les restrictions d'Ingersoll, quant à la largeur des fentes, étant, semble-t-il, levées, sa conclusion, d'ailleurs tout à fait logique, paraît justifiée : si les bandes d'absorption infrarouges n'affectent pas le pouvoir rotatoire naturel, c'est que *l'origine de ces bandes (oscillations interatomiques) est différente de celle des bandes visibles ou ultraviolettes* auxquelles sont liées les anomalies de certaines courbes de dispersion rotatoire naturelle. D'ailleurs, il n'y a vraisemblablement plus de discussion possible à ce sujet aujourd'hui.

CHAPITRE VI

Autres effets : pression, champ électrique.

Effet de la pression. — Je n'ai pas étudié l'effet de la pression sur les bandes d'absorption. On sait que Collins (15) n'a trouvé *aucun effet notable de la pression* jusqu'à $8\,000\text{ kg/cm}^2$ sur l'intensité ou la position des bandes de l'eau ($0,75$, $0,85$, $0,97\ \mu$) ou du toluène ($0,87$, $0,92\ \mu$) ; ce problème intéresse la question des phénomènes d'association moléculaire ou de polymérisation.

Effet d'un champ électrique. — On a vu p. 52 que l'effet des doubles liaisons ou des forces intermoléculaires sur l'oscillation OH pourrait peut être s'interpréter comme dû aux champs électriques existant à l'intérieur des molécules. Des expériences utilisant un champ électrique extérieur de 500 volts/cm . n'ont montré aucun déplacement notable de la bande (OH) ; on devait d'ailleurs s'attendre à un tel résultat avec un champ aussi faible (les champs intermoléculaires sont de l'ordre de centaines de milliers de volts/cm).

QUATRIÈME PARTIE

COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS DES BANDES INFRAROUGES A CELLES DES RAIES RAMAN

1. **Introduction.** — On sait que la découverte par Raman du phénomène de diffusion moléculaire qui porte son nom a donné une nouvelle faveur aux recherches sur l'infrarouge ; dès 1928, en effet, on s'était aperçu que le nouveau procédé d'investigation de la structure des molécules fournissait les fréquences propres de vibration des radicaux constituant les molécules : d'où une possibilité de confrontation avec les fréquences trouvées dans l'infrarouge. On a d'ailleurs bientôt reconnu que les résultats n'étaient pas en complet accord, telle raie Raman intense correspondant, à une bande infrarouge très faible, sinon inexistante et vice-versa : une théorie de Kramers et Heisenberg explique cette différence essentielle (35). Sans oublier celle-ci il est néanmoins intéressant de comparer spectres Raman et infrarouges ; la comparaison a surtout porté jusqu'ici sur la *vérification de l'identité* des fréquences infrarouges et Raman. Dans ce qui va suivre je m'attacherai surtout à comparer les *propriétés* des raies Raman aux *propriétés* des bandes infrarouges. Dans cette comparaison qui aura surtout rapport aux raies Raman voisines de $3\,000\text{ cm.}^{-1}$ il ne faudra pas oublier que les bandes infrarouges étudiées ici sont des harmoniques ; nous admettrons que les bandes fondamentales ont des propriétés identiques, ce qui demande d'ailleurs des vérifications ultérieures.

Par ailleurs, on sait que l'on n'a pas encore mis en évidence de façon certaine l'existence des raies Raman correspondant aux harmoniques des bandes infrarouges.

2. Effet de l'homologie. — A. *Groupement* (CH). — Les spectres Raman, comme les spectres infrarouges (p. 32) montrent plusieurs composantes (2, 3 ou même 4) pour les raies (CH) voisines de 2850 cm^{-1} (35). On ne peut guère, comme dans l'infrarouge, faire des comparaisons d'intensité lorsque l'on monte dans une série homologue car les mesures de l'intensité des raies Raman font défaut. Mais on peut remarquer, pour la raie (CH) des alcools par exemple, une tendance des raies à se déplacer vers les faibles fréquences quand on monte dans une série homologue : c'est un résultat qualitativement semblable à celui que fournit l'infrarouge (p. 37) mais qu'il est difficile de préciser quantitativement.

B. *Groupements* (OH) et (SH). — Il n'est pas possible actuellement de comparer la raie Raman (OH) aux bandes infrarouges (OH). C'est que l'on n'a observé jusqu'ici cette raie que pour l'alcool méthylique (vers 3388 cm^{-1}) mais non pour les termes supérieurs. Par contre Venkateswaran a montré (54) que lorsque l'on monte dans une série homologue, de C^1 à C^4 , la raie (SH) reste à 2574 cm^{-1} , aux erreurs d'expérience près. On a signalé p. 37 un résultat semblable pour la bande infrarouge (OH) de 9631 Å (fig. 8).

3. Effet des doubles liaisons. — Nous avons vu (p. 45) que les bandes infrarouges (CH) qui se trouvent à $0,9$ et $1,2\text{ }\mu$ environ dans les carbures saturés se trouvent (bandes (CH=)) à $0,87$ et $1,14\text{ }\mu$ dans les carbures éthyléniques et benzéniques, de même la bande de $3,4\text{ }\mu$ des carbures saturés se trouve à $3,25\text{ }\mu$ dans les carbures benzéniques. Cette même différence se retrouve dans les spectres Raman : pour les carbures saturés les raies sont caractérisées par un change-

ment de fréquence de 2900 cm.^{-1} (ce qui correspond à $3,44\text{ }\mu$) et pour les benzéniques 3060 cm.^{-1} ($3,27\text{ }\mu$). On peut peut-être interpréter ces déplacements comme on l'a fait p. 52 pour les déplacements infrarouges correspondants.

4. **Effet des substitutions.** *Groupement* ($\text{CH}=\text{}$). — En étudiant les déplacements des bandes infrarouges ($\text{CH}=\text{}$) par effet des substitutions on a vu p. 57 que les groupements électropositifs amènent un déplacement vers les courtes fréquences, les groupements électronégatifs un déplacement vers les grandes fréquences, et qu'il y a dans certains cas un lien quantitatif, grossier il est vrai, entre les déplacements infrarouges et les moments électriques des molécules. Ayant, d'après le livre de Kohlrausch, tracé le tableau des déplacements des raies ($\text{CH}=\text{}$) ($\Delta\nu = 3060\text{ cm.}^{-1}$) suivant la nature de la substitution, j'ai observé que les déplacements des raies Raman semblent dans le même sens que ceux des bandes infrarouges, bien que le nitrobenzène par exemple, montre un sens différent du déplacement ; ce désaccord provient peut être d'une erreur expérimentale.

Il semblerait donc, sous réserve de confirmations ultérieures par des mesures plus précises, que l'étude des raies Raman ($\text{CH}=\text{}$) conduirait aux mêmes conclusions que celle des bandes infrarouges correspondantes (voir p. 60).

Groupements divers. — Bourguel avait montré (9) que pour la raie 1642 cm.^{-1} des dérivés éthyléniques [$(\text{C}=\text{C})$ vraisemblablement] la substitution d'un groupement Cl amène un déplacement de la raie vers les courtes fréquences, celle d'un CH_3 un déplacement dans l'autre sens. C'est donc le phénomène inverse de celui observé pour ($\text{CH}=\text{}$); le sens des déplacements (qui s'accorde avec la règle énoncée par Kastler (33)) doit être dû à la nature différente de l'oscillation (2); de toute façon il ne semble pas qu'il s'agisse d'un effet de masse (9) mais d'un effet électrique.

De même remarquons que la grandeur des déplacements

vers les courtes fréquences des bandes (CH=) de 0,87 et 1,14 μ des xylènes est dans le sens *ortho*, *méta*, *para* (p. 59); la raie Raman 3 060 cm^{-1} montre également des déplacements dans le même sens. Par contre, pour les bandes infrarouges de 9,7 et 13,4 μ et pour les raies Raman correspondantes, la grandeur des déplacements vers les courtes fréquences sont dans le sens *para*, *méta*, *ortho* (30); ici encore, il s'agit d'une oscillation d'origine différente de celle de (CH=).

5. **Effet de la température.** — Kohlrausch indique dans son livre, l'effet de la température (et de la dilution) sur les raies Raman de diverses substances minérales mais non sur les liquides organiques. Il serait intéressant d'étendre ces recherches à divers groupements organiques susceptibles de montrer des associations moléculaires : OH, NH² peut-être SH, NO²... du point de vue de l'intensité et de la position des raies.

6. **Effet de la dilution.** — Sauf erreur, aucun travail d'ensemble n'a été publié jusqu'ici sur l'effet de la dilution sur les raies Raman des corps *organiques*. Il y aurait pourtant là un vaste sujet d'étude. Il faudrait étudier l'influence de la dilution dans divers solvants (éthyléniques ou non éthyléniques) de divers corps dissous (par exemple alcools, mercaptans ou amines, saturés ou éthyléniques), du double point de vue de l'intensité des raies Raman et de leur position. On doit, bien entendu, faire les mêmes remarques pour les bandes infrarouges plus éloignées du visible que celles que nous avons étudiées ici.

Remarquons que par la dilution (ou par élévation de la température) on peut *espérer accroître l'intensité de la faible raie* (OH) à 3 388 cm^{-1} , si toutefois cette raie jouit des mêmes propriétés que la bande (OH) de 0,9631 μ .

On pourrait par cette étude de l'effet de la dilution

parallèlement aux recherches sur les moments électriques ou dans l'infrarouge, préciser la nature des associations moléculaires et des forces agissant à l'intérieur ou entre les molécules.

7. **Conclusion.** — On voit que la comparaison des *propriétés des bandes* du proche infrarouge et des raies, Raman invite à entreprendre une série de recherches d'une part sur l'infrarouge plus lointain, d'autre part sur l'effet Raman, avec une technique perfectionnée : il conviendra d'étudier les influences des substitutions, de la température et de la dilution, avec une plus grande dispersion et une précision acceptable dans la mesure des intensités.

CONCLUSION

I. — Ayant mis au point un dispositif électrique récepteur assez sensible, utilisant la cellule thalofide en liaison avec un amplificateur à triodes, j'ai pu étudier les bandes d'absorption de liquides dans le proche infrarouge (0,84-1,16 μ) au moyen d'un spectromètre à réseau assez dispersif, utilisant des fentes n'occupant que 3 Å dans le spectre.

II. — Cette étude des bandes d'absorption des liquides organiques dans le proche infrarouge a eu surtout pour but de rechercher l'effet sur la *position et l'intensité des bandes* de diverses *modifications apportées aux molécules* organiques : 1° allongement de la chaîne carbonée ; 2° isomérisie ; 3° introduction de doubles liaisons dans la molécule ; 4° substitution de divers groupements sur un radical, C^6H^8 par exemple ; 5° modification de la température ; 6° dilution dans divers solvants.

Les recherches ont porté plus spécialement sur les diverses bandes du spectre dont l'origine semble aujourd'hui assez bien établie : bandes (CH) de 0,9 et 1,0 μ ; bandes (CH=) de 0,87 et 1,14 μ ; bandes (C=C) de 1,09 et 1,11 μ ; bande (OH) de 0,96 μ ; bande (NH) de 1,03 μ .

1. *Bande (CH)*. — Les bandes (CH) de 0,9 et 1,0 μ ont été *dédoublées*. Lorsque, dans une série homologue en passe d'un terme au suivant, chaque composante de chacune de ces bandes montre : a) des variations progressives dans leur intensité ; b) un déplacement de la bande vers les grandes longueurs d'onde ; exemples : C^3 9 123 Å (intense) et 9 199 Å

(faible), C^1 9 161 $\tilde{A}$ (intense) et 9 275 $\tilde{A}$ (faible), C^{12} 9 170 $\tilde{A}$ (faible), et 9 297 $\tilde{A}$ (intense). Des dérivés *isomères* se distinguent nettement par l'intensité relative des composantes de chacune des bandes ; d'autre part, les bandes du composé à chaîne normale sont situées vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celles du composé à chaîne ramifiée. Exemple : C^{10} normal 9 161 (faible) et 9 294 (intense) ; C^{10} ramifié 9 143 (intense), 9 285 (faible).

Les variations de la *température* ne modifient ni l'intensité ni la position des bandes (CH). L'intensité de ces bandes décroît à peu près linéairement avec la *dilution* dans les divers solvants organiques ; la position des bandes ne semble pas affectée par cette dilution. Le *pouvoir rotatoire naturel* des liquides organiques n'est pas modifié au voisinage des bandes (CH).

2. *Bandes (CH =)*. — L'introduction de *doubles liaisons* dans un carbure saturé en modifie profondément le spectre : Tant pour les dérivés éthyléniques que pour les dérivés benzéniques, les bandes (CH=) sont situées vers 0,87 et 1,14 μ . (cette bande a été dédoublée) et semblent donc provenir du déplacement des bandes (CH) de 0,9 et 1,2 μ , sous l'action des doubles liaisons. Ces bandes (CH=) diminuent d'intensité quand on monte dans une série *homologue* mais leur position ne semble pas se modifier. Par *dilution*, dans les divers solvants organiques l'intensité des bandes (CH=) décroît à peu près linéairement avec le titre et leur position ne semble pas affectée. La *substitution* de groupements électropositifs (CH^3 , C^2H^5 , NH^3) sur le radical C^6H^5 amène un déplacement des bandes (CH=) vers les grandes longueurs d'onde ; la substitution de groupements électronégatifs (I, Cl, Br, NO^2) amène un déplacement vers les courtes longueurs d'onde ; ces déplacements montrent donc le signe des groupements substitués ; d'autre part, leur grandeur semble liée au moment électrique des molécules. Exemple : C^6H^5I , moment

$1,2 \times 10^{-18}$ C. G. S. ; $\Delta\lambda \neq 20 \text{ \AA}$; $\text{C}^6\text{H}^5\text{NO}^2$, moment $3,9 \times 10^{-18}$ C. G. S. ; $\Delta\lambda \neq 100 \text{ \AA}$. Le *pouvoir rotatoire naturel* des liquides organiques n'est pas modifié au voisinage des bandes (CH=).

3. *Bandes* (C = C). — Les bandes de $1,09$ et $1,11 \mu$ que j'ai cru pouvoir attribuer à l'oscillation C=C montrent de profondes différences suivant la *place de la double liaison* dans la molécule. Elles sont particulièrement intenses pour les composés éthyléniques en 1-2, très faibles sinon inexistantes pour les composés éthyléniques 2-3, les composés benzéniques ou à noyau fermé (lorsque la double liaison est dissimulée dans ce noyau).

4. *Bandes* (OH). — La bande (OH) de $0,96 \mu$ des alcools (qui n'avait pas encore été signalée) s'est montrée particulièrement intéressante par les nombreuses anomalies de ses propriétés. Lorsque l'on monte dans la série *homologue* des alcools, la bande OH, à peine visible dans l'alcool méthylique, un peu plus intense pour l'éthylque est d'une intensité à peu près constante, bien que faible pour les termes suivants ; d'autre part, contrairement à ce qui se passe pour les bandes (CH), la position de la bande (OH) est la même ($9631 \text{ \AA}$) quel que soit le terme de la série homologue considéré. Alors que la bande (OH) est relativement faible pour un alcool primaire ou secondaire, elle est intense pour l'alcool tertiaire *isomère* ; pour le primaire et le secondaire la bande est à $9631 \text{ \AA}$, pour le tertiaire vers $9672 \text{ \AA}$.

L'introduction de *double liaisons* dans la molécule déplace la bande (OH) vers les grandes longueurs d'onde. Exemple : $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$ $9631 \text{ \AA}$; $\text{CH}^2 = \text{CHCH}^2\text{OH}$ $9683 \text{ \AA}$; $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{OH}$ $9778 \text{ \AA}$.

Mais l'élévation de la *température*, en même temps qu'elle augmente considérablement l'intensité de la bande (OH), ramène celle-ci vers les courtes longueurs d'onde. Exemple :

alcool benzylique 18° C., $9\,778\text{ \AA}$; 140° C., $9\,688\text{ \AA}$. De même la *dilution* des alcools allylique ou benzylique dans CCl^4 ramène la bande (OH) vers les courtes longueurs d'onde. Exemple : $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{OH}$ pur, $9\,778\text{ \AA}$; $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{OH}$ 50 p., CCl^4 50 p. $9\,706\text{ \AA}$; $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{OH}$ 1 p., CCl^4 99 p. $9\,664\text{ \AA}$. Inversement, en introduisant des quantités croissantes d'un carbure éthylénique ou benzénique dans un alcool ne contenant pas de double liaison, la bande va de $9\,631\text{ \AA}$ vers les grandes longueurs d'onde. Exemple : $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$ pur $9\,631\text{ \AA}$; $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$ 50 p. C^6H^6 50 p. $9\,673\text{ \AA}$; $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$ 1 p. C^6H^6 99 p. $9\,725\text{ \AA}$. D'autre part, cette dilution des alcools dans les divers solvants organiques, comme l'élévation de température, augmente considérablement l'intensité de la bande (OH), au lieu de la diminuer; on peut ainsi apprécier une impureté d'un millième d'alcool dans un corps organique. J'ai essayé d'interpréter ces diverses particularités de la bande (OH) par l'hypothèse des associations moléculaires et celle d'un champ électrique dû aux doubles liaisons.

Le pouvoir rotatoire naturel des liquides organiques n'est pas modifié au voisinage des bandes (OH).

5. *Bande (NH)*. — La bande (NH) de $1,03\text{ }\mu$ de l'aniline, comme la bande (OH), augmente sensiblement d'intensité par *dilution* de l'aniline dans CCl^4 ; en même temps elle se déplace vers les courtes longueurs d'onde.

En résumé, cette étude des propriétés des bandes infrarouges, a eu surtout pour but de souligner l'intérêt de ce genre de recherches, utilisant une grande dispersion, pour l'étude des forces intramoléculaires.

BIBLIOGRAPHIE

1. ABNEY (W. W.) et FESTING (E. R.). — *Phil. Trans.*, t. 172, p. 887 (1881).
2. ALLARD (G.). — *C. R.*, t. 194, p. 1495 (1932).
3. ANDREWS (D. H.). — *Phys. Rev.*, t. 36, p. 544 (1930).
4. BARNES (Bowling). — *Phys. Rev.*, t. 35, p. 1524 (1930) et t. 36, p. 296 (1930).
5. BARNES (J.) et FULWEILER (W. H.). — *J. Opt. Soc. Amer.*, t. 15, p. 331 (1927).
6. BARNES (J.) et FULWEILER (W. H.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 49, p. 2034 (1927) et t. 50, p. 1033 (1928).
7. BARNES (J.) et FULWEILER (W. H.). — *Phys. Rev.*, t. 32, p. 618, (1928).
8. BONINO (G. B.). — « Molecular Spectra and Molecular Structure ». Discussion de la Faraday Society, p. 875, (1929).
9. BOURGUEL (M.). — *C. R.*, t. 193, p. 934 (1931) et t. 194, p. 1736 (1932).
10. BRACKETT (F. S.). — *Proc. Nat. Ac. Sc. U. S. A.*, t. 14, p. 857 (1928).
11. BRILLOUIN (L.) et BEAUVAIS (G.). — *Onde Elect.*, t. 1, p. 7 (1922).
12. CARROLL (B. H.). — *J. of Phys. Chem.*, t. 29, p. 693 (1925).
13. CASE (T. W.). — *Phys. Rev.*, t. 15, p. 289 (1920); « Photo-electric cells and their applications », Londres, p. 213 (1930).
14. COBIENTZ (W. W.). — Voir les nombreuses références dans : LECOMTE. *Le spectre infrarouge*, pp. 62 et 243.
15. COLLINS (J. R.). — *Phys. Rev.*, t. 26, p. 771 (1925) et t. 36, p. 305 (1930).
16. DAUGHERTY (J. F.). — *Phys. Rev.*, t. 34, p. 1549 (1929).
17. DREISCH (Th.). — *Zts. f. Phys.*, t. 30, p. 200 (1924).
18. DUBOIS (R.). — *Journ. Phys.*, t. 9, p. 310 (1928).
19. EASLEY (M. A.), FENNER (L.) et SPENCE (B. J.). — *Astro. J.*, t. 67, p. 185 (1928).
20. ERRERA (J.). — « The dipole moment and chemical structure » (Debye) Blackie, Londres, p. 101, (1931).

21. ELLIS (J. W.). — *Phys. Rev.*, t. 23, p. 48 (1924); t. 27, p. 298 (1926); t. 28, p. 25 (1926); t. 32, p. 906 (1928); t. 33, p. 27 (1929).
22. ELLIS (J. W.). — *J. Opt. Soc. Amer.*, t. 8, p. 1 (1924).
23. — — « Molecular Structure and Molecular Structure ». Discussion de la Faraday Society, p. 888 (1929).
24. FOURNIER. — *Conférence École Sup. P. T. T.*, Paris (1928).
25. FREYMANN (R.). — *C. R.*, t. 193, p. 656 (1931); t. 193, p. 928 (1931); t. 194, p. 1471 (1932); t. 195, p. 39 (1932).
26. FREYMANN (R.) et TAKVORIAN (S.). — *C. R.*, t. 194, p. 963 (1932).
27. FREYMANN (R.) et ZOUCKERMANN (R.). — *Rev. Opt.*, t. 11, p. 279 (1932).
28. HENRI (Victor). — « Études de Photochimie ». Gauthiers Villars, Paris, 1919.
29. HENRI (Victor). — « Structure des molécules ». Hermann, Paris, 1925.
30. HIGH (M. E.). — *Phys. Rev.*, t. 38, p. 1837 (1931).
31. INGERSOLL (L. R.). — *Phys. Rev.*, t. 9, p. 257 (1917).
32. KAPLAN (J.). — *J. Opt. Soc. Amer.*, t. 14, p. 251 (1927).
33. KASTLER (A.). — *C. R.*, t. 194, p. 858 (1932).
34. KASTLER (A.). — *Note à la Soc. Sc. Phys. et Nat. Bordeaux*, 28 avril 1932.
35. KOHLRAUSCH (K. W.). — « Der Smekal Raman effekt ». Springer, Berlin 1931.
36. LECOMTE (J.). — « Le spectre infrarouge ». *Les Presses Universitaires*, Paris, 1928.
37. LECOMTE (J.). — *Thèse*, Paris, 1924.
38. LECOMTE (J.). — « Molecular Spectra and Molecular Structure ». Discussion Faraday Society, p. 864 (1929).
39. LECOMTE (J.). — *C. R.*, t. 178, pp. 1530, 1698, 2073 (1924); t. 180, pp. 825, 1481 (1925); t. 183, p. 27 (1926); t. 188, p. 622 (1929); t. 189, p. 155 (1929); t. 194, pp. 77, 960, 2037 (1932).
40. LESPIEAU (R.), BOURGUEL (M.) et WAKEMAN (R.). — *C. R.*, t. 193, p. 238 (1931).
41. LONGINESCU (G. G.). — *Chem. Rev*, t. 6, p. 381 (1929).
- 41 bis LUBOVICH et PEAREN.
42. MC. ALISTER (E. D.). — *Phys. Rev.*, t. 34, p. 1142 (1929).
43. MAC LENNAN et SHAVER. — *Proc. Roy. Soc.*, Londres, t. 100, p. 200 (1922).
44. MARTON (L. C.). — *Zts. f. Phys. Chem.*, t. 117, p. 97 (1925), thèse Zurich.
45. MEES (C. E. K.). — *J. Franklin Inst.*, t. 5, p. 525 (1926); *Opt. Soc. Amer.*, t. 21, p. 753 (1931).
- 45 bis RABINOVITCH (J.). — *C. R.*, t. 194, p. 855 (1932).

46. RAWLINS et TAYLOR. — « Infrared analysis of molecular structure ».
47. RITZ (W.). — *C. R.*, t. 143, p. 167 (1906).
48. SAPPENFIELD (J. W.). — *Phys. Rev.*, t. 33, p. 37 (1929).
49. SCHAEFER et MATOSSÍ. — « Das ultrarote spektrum » Springer, Berlin.
50. SCHRÖTER (F.) et MICHELSEN (F.). — « Photoelectric Cells and their applications ». Londres, 1930, p. 208.
51. SMYTH (C. P.). — « Dielectric constant and molecular structure ». *Chem. Catalog Co.*, New-York, 1931.
52. SPENCE (B. J.) et EASLEY (M. A.). — *Phys. Rev.*, t. 34, p. 730 (1929).
53. STANSFELD (Blandine). — *Zts. f. Phys.*, t. 74, pp. 460, 466 (1932).
54. VENKATESWARAN. — *Indian J. Phys.*, t. 5, p. 219 (1930).
55. WENIGER (W.). — *Phys. Rev.*, t. 31, p. 388 (1910).
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Spectres d'absorption des terres rares
dans l'Infra-Rouge.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 13 Décembre 1932.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

